ÖSTERREICHISCHE AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN
MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE KLASSE
UND
VEREIN ÖSTERREICHISCHER CHEMIKER

MONATSHEFTE FÜR CHEMIE

UND VERWANDTE TEILE ANDERER WISSENSCHAFTEN

HERAUSGEGEBEN VON
E. HAYEK O. KRATKY F. WESSELY

SCHRIFTLEITUNG
F. KUFFNER

UNIVERSITY OF HAWAII
LIBRARY
DEC 4 '59

90. BAND, 5. HEFT
MIT 39 TEXTABBILDUNGEN
(AUSGEGEBEN AM 28. OKTOBER 1959)

WIEN
SPRINGER-VERLAG
1959

Mh. Chem.

Monatshefte für Chemie

1. Die Monatshefte für Chemie werden ab Band **85** (1954) gemeinsam von der Math.-Naturw. Klasse der Österr. Akademie der Wissenschaften und dem Verein Österr. Chemiker herausgegeben. Vom gleichen Zeitpunkt an wird die Ausgabe der Abt. II b der Sitz.-Ber. d. Math.-Naturw. Kl. d. Öst. Akad. d. Wiss. eingestellt, so daß die bisherige Doppelzitierung entfällt.

2. Mitglieder des Vereins Österr. Chemiker haben das Recht zu verbilligtem Bezug der Mh. Chem. Näheres ist beim Sekretariat des VÖCh, Wien I, Eschenbachgasse 9, zu erfragen.

3. Die Zeitschrift erscheint in einzelnen Heften, die in der zweiten Hälfte der Monate Februar, April, Juni, August, Oktober und Dezember ausgegeben werden; die während eines Jahres erschienenen Hefte bilden einen Band. Der Preis eines Heftes richtet sich nach Umfang und Herstellungskosten.

4. Als Beiträge kommen nur Originalarbeiten bis zu höchstens 20 Druckseiten in Betracht. Jeder Arbeit soll eine kurze Inhaltsangabe (bis zu 15 Zeilen) vorangestellt sein. Das Institut, aus dem die Arbeit stammt, oder die Adresse des Verfassers muß genannt sein. Polemische Arbeiten werden nur aufgenommen, insoweit sie tatsächliche Richtigstellungen enthalten.

5. Der Text soll so kurz als nur möglich gefaßt sein; Abbildungen, Tabellen sind auf das Äußerste zu beschränken, chemische und mathematische Formeln sind möglichst raum- und zeilensparend zu gestalten. Den Titel bitten wir von vorneherein in der in den Mh. üblichen Form zu schreiben. Zitate nach dem Muster: Mh. Chem. **80**, 233 (1949). Zweckmäßige Verwendung von Kleindruck, besonders für experimentelle Teile, und gute Textierung von Abbildungen und Tabellen helfen Raum sparen.

6. Alle Manuskripte sind an den Schriftleiter Prof. Dr. *F. Kuffner*, Wien IX, Währinger Straße 38 (Tel. 32 26 25) zu senden, der den Tag des Posteinganges bestätigt; dagegen sind alle geschäftlichen Mitteilungen an den Springer-Verlag, Wien I, Mölkerbastei 5, Tel. 63 96 14 Serie, Telegrammadresse: Springerbuch Wien, zu richten.

Die Herausgeber prüfen die Manuskripte und entscheiden über die Aufnahme. Die Drucklegung erfolgt in der Reihenfolge des Einlaufs, insoweit die Korrekturen pünktlich erledigt werden (s. Ziff. 9).

7. Kurze Mitteilungen (bis zu 4 Druckseiten), die als solche zu bezeichnen sind, werden, sofern ihr Inhalt ein besonders rasches Erscheinen rechtfertigt, außerhalb der normalen Reihenfolge in das jeweils nächste Heft aufgenommen. Für Prüfung und Aufnahme gilt sonst Ziff. 6.

8. Grundsätzlich werden nur Arbeiten aufgenommen, die nirgends vorher, weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind; der Autor verpflichtet sich, eine in den Mh. Chem. gedruckte Arbeit auch nachträglich nicht anderswo zu veröffentlichen. Mit der Annahme des Manuskriptes geht das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag über. Es ist ferner nur mit ausdrücklicher Genehmigung des Verlages gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme u. ä. von Heften der Zeitschrift, einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus, z. B. Abbildungen oder Tabellen, herzustellen.

9. Die Verfasser erhalten die Umzeichnungen der Abbildungen und eine Fahnenkorrektur. Die Umzeichnungen sind beschleunigt zu korrigieren; die Fahnenkorrektur ist mit den eingeklebten Ätzabzügen der Abbildungen und dem Manuskript an den Verlag zurückzusenden. Unpünktlichkeit einzelner Autoren in der Erledigung von Korrekturen darf die regelmäßige Ausgabe der Hefte nicht stören: verspätet einlaufende Korrekturen können daher die Einreihung der Arbeit in das nächste Heft zur Folge haben. Korrekturen, die von nachträglichen Änderungen des Manuskripttextes herrühren und 10% der Satzkosten überschreiten, werden dem Autor in Rechnung gestellt. Revisionen werden grundsätzlich nicht geliefert.

10. Die Verfasser erhalten 75 Sonderdrucke unentgeltlich. Bis zur Gesamtzahl von 125 werden Sonderdrucke nur dann geliefert, wenn sie beim Verlag bei der Rücksendung der Fahnen bestellt wurden; die Kosten hiefür sind dort im eigenen Interesse vorher zu erfragen.

11. Zur raschen Veröffentlichung ihrer Arbeiten können die Autoren durch möglichst knappe Fassung der Texte selbst am wirkungsvollsten beitragen.

Die Herausgeber und die Schriftleitung behalten sich ausschließlich das Recht vor, die von ihnen für nötig erachteten Kürzungen und Änderungen in den Texten vorzunehmen, sowie gegebenenfalls die Zusammenfassung mehrerer kürzerer Mitteilungen verwandten Inhalts zur Ersparung von Raum vorzuschlagen.

Herausgeber, Schriftleitung und Verlag

Inhaltsverzeichnis

90. Band / 5. Heft

Physikalische, anorganische und analytische Chemie

Seite

Baaz, M. und **V. Gutmann.** Leitfähigkeitsmessungen in Phosphoroxychlorid. 6. Mitt. (zugl. 17. Mitt. der Reihe: Das Solvosystem Phosphoroxychlorid); Triäthylammoniumchlorid 744

Derkosch, J. und **W. Kaltenegger.** Spektroskopische Studien über die Assoziation von Alkohol an Ketone 645

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

Über die Reaktion zwischen Benzylmalonsäure-bis-(2,4-dichlorphenol)-ester und organischen Säuren

Von

E. Ziegler, H. Junek und **J. Schaar**

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der Universität Graz

(Eingegangen am 25. Juni 1959)

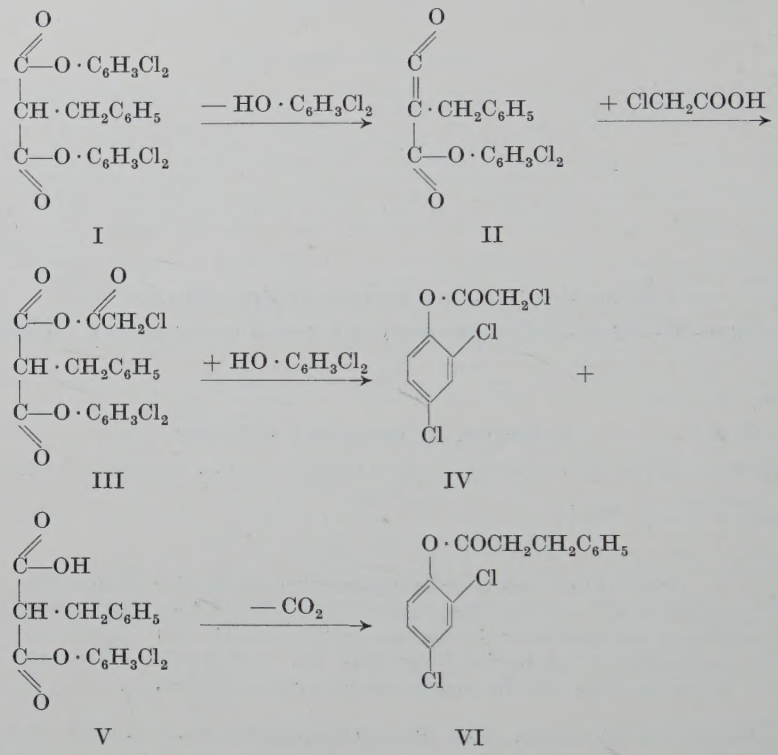
Bei der Einwirkung des Benzylmalonsäure-bis-(2,4-dichlorphenol)-esters I auf Chloressigsäure bildet sich unter Abgabe von CO_2 Chloressigsäure-2,4-dichlorphenolester IV und β-Phenylpropionsäure-2,4-dichlorphenolester VI. Sowohl die Ester- als auch die Säure-Komponente kann variiert werden.

Durch Kondensation des Benzylmalonsäure-bis-(2,4-dichlorphenol)-esters I mit einer Reihe von Systemen, die in β-Stellung zueinander leicht lösbare bzw. aktivierte H-Atome haben, sind einige neue Heterocyclen[1] zugänglich geworden. In fast allen Fällen wird der Benzylmalonylrest unter Bildung eines 6-Ringsystemes aufgepfropft.

Ganz anders verhält sich der genannte Ester gegenüber organischen Säuren. Wird z. B. der Ester I mit Chloressigsäure auf Temperaturen um 250° erhitzt, so tritt unter lebhafter CO_2-Entwicklung eine Reaktion unter Bildung von Chloressigsäure-2,4-dichlorphenolester IV und β-Phenylpropionsäure-2,4-dichlorphenolester VI ein. Die Entstehung dieses Estergemisches ist wohl auf die Bildung des Ketenesters II und dessen weitere Umwandlung in das Anhydrid III zurückzuführen. Letzteres wirkt auf das vorhandene 2,4-Dichlorphenol acylierend und gibt den Ester IV. Dabei wird der Halbester V der Benzylmalonsäure entstehen, der unter Decarboxylierung den β-Phenylpropionsäure-2,4-dichlorphenolester VI gibt.

In analoger Reaktionsfolge liefert Korksäure mit I neben Korksäure-bis-(2,4-dichlorphenol)-ester ebenfalls β-Phenylpropionsäure-ester VI.

[1] Literaturzusammenstellung s. *E. Ziegler*, Österr. Chemiker-Ztg. **59**, 155 (1958); *E. Ziegler, H. Junek* und *E. Nölken*, Mh. Chem. **90**, 206 (1959).



Auch Benzoesäure reagiert mit I in diesem Sinne. Hierbei entsteht wieder der Ester VI und der schon in der Literatur erwähnte Benzoesäureester des 2,4-Dichlorphenols.

An Stelle des Malonsäureesters I kann man auch andere Phenolester substituierter Malonsäuren einsetzen. So reagiert z. B. Isopropylmalonsäure-bis-phenolester mit Chloressigsäure zu einem Gemisch von Chloressigsäure- und Isovaleriansäure-phenylester. Schließlich gibt tert. Butylmalonsäure-bis-phenolester ein Gemenge der entsprechenden Butylessigsäure- und Benzoesäure-ester.

Die vorliegende Arbeit wurde mit Unterstützung der I. R. Geigy A.G., Basel, durchgeführt, für die wir danken.

Experimenteller Teil

1. Chloressigsäure-2,4-dichlorphenolester IV

9,6 g Benzylmalonsäure-bis-(2,4-dichlorphenol)-ester I und 2,4 g Chloressigsäure werden 1 Stde. auf 250° erhitzt. Das anfallende Öl wird in Äther aufgenommen, die Lösung mit verd. Lauge und H_2O behandelt, getrocknet und der Äther abgedunstet. Ein Teil des Rückstandes destilliert bei Sdp.$_{11}$

155—157° und erstarrt zu Nadeln. Aus Petroläther Schmp. 42°; Ausb. 1,3 g an IV.

$C_8H_5Cl_3O_2$. Ber. C 40,12, H 2,10, Cl 44,41.
Gef. C 40,16, H 2,30, Cl 44,47.

Die Verbindung kann auch aus Chloressigsäure, 2,4-Dichlorphenol und $POCl_3$ bei 120° (½ Stde.) erhalten werden.

2. β-Phenylpropionsäure-2,4-dichlorphenolester VI

Aus dem bei Versuch 1 verbleibenden Destillationsrückstand destilliert bei $Sdp._{11}$ 205—208° der Ester VI. Aus Petroläther Spieße vom Schmp. 58—60°; Ausb. 4 g.

$C_{15}H_{12}Cl_2O_2$. Ber. C 61,03, H 4,09, Cl 24,03.
Gef. C 60,85, H 4,18, Cl 24,35.

Dieser Ester kann auch aus Dihydrozimtsäure, 2,4-Dichlorphenol und $POCl_3$ synthetisiert werden.

3. Korksäure-bis-(2,4-dichlorphenol)-ester und β-Phenyl-propionsäure-2,4-dichlorphenolester VI

1,75 g Korksäure werden mit 9,6 g Ester I 1 Stde. auf 250° erhitzt. Nach der üblichen Aufarbeitung wird der Ätherrückstand der fraktionierten Destillation unterworfen.

1. Fraktion: $Sdp._{10}$ 210°, Ausb. 3,7 g, Schmp. 59°; es liegt der β-Phenylpropionsäure-2,4-dichlorphenolester VI vor.

2. Fraktion: $Sdp._{10}$ 275—280°, Ausbeute 2,3 g. Aus Hexan oder Petroläther kristallisiert der Korksäureester in Platten vom Schmp. 55—56°.

$C_{20}H_{18}Cl_4O_4$. Ber. C 51,75, H 3,90, Cl 30,55.
Gef. C 52,08, H 4,12, Cl 30,58.

4. Benzoesäure-2,4-dichlorphenolester und β-Phenylpropionsäure-2,4-dichlorphenolester

Ein Gemisch von 4,8 g des Esters I mit 1,4 g Benzoesäure wird 1 Stde. auf 250° erhitzt. Nach Schütteln des Rohproduktes mit verd. NaOH wird dieses mit kaltem Alkohol behandelt. Hierbei geht der β-Phenylpropionsäure-2,4-dichlorphenolester in Lösung. Der Rückstand erweist sich als der in der Literatur schon beschriebene Benzoesäure-2,4-dichlorphenolester vom Schmp. 96°.

5. Isovaleriansäure-phenylester und Chloressigsäure-phenylester

5,9 g Isopropylmalonsäure-bis-phenolester und 2,4 g Chloressigsäure werden 1 Stde. auf 250° erhitzt. Bei der Destillation des Reaktionsgemisches fällt beim $Sdp._{10}$ 120° der bereits bekannte Isovaleriansäure-phenylester, beim $Sdp._{10}$ 155—157° der ebenfalls schon beschriebene Chloressigsäure-phenylester an.

6. Tert. Butylessigsäure-phenylester und Benzoesäurephenylester

6,2 g tert. Butylmalonsäure-bis-phenolester werden mit 2,9 g Benzoesäure 90 Min. auf 250° erhitzt. Aufarbeitung analog dem Versuch 1. Nach Abdunsten des Äthers verbleibt ein von Kristallen durchsetzter öliger Rückstand. Der kristalline Anteil erweist sich als Benzoesäure-phenylester, während das Filtrat beim $Sdp._{10}$ 103—105° als farbloses Öl destilliert. Der Analyse nach liegt hier der tert. Butylessigsäurephenylester vor.

$C_{12}H_{16}O_2$. Ber. C 75,00, H 8,33. Gef. C 75,28, H 8,10.

Synthesen von Heterocyclen, 21. Mitt.:[1]

Reaktionen mit cyclischen Ketonen

Von

E. Ziegler, H. Junek und **E. Nölken**

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der Universität Graz

(Eingegangen am 25. Juni 1959)

Den Cyclanonen analog reagieren mit Benzylmalonsäure-bis-(2,4-dichlorphenol)-ester II folgende cyclische Ketone: Menthon, Benzosuberon, α-Tetralon, Cyclohexandion-(1,4), 1-Hydrindon, Thionindoxyl, Cumaranon, 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5), peri-Naphthindandion und Flavanon.

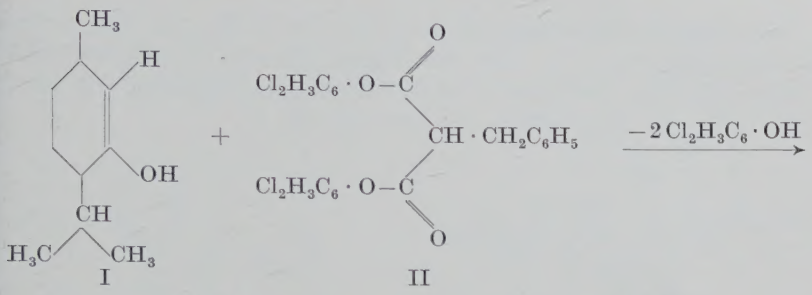
In der 15. Mitt. dieser Reihe[1] ist u. a. eingehend über die Umsetzung des Cyclohexanons mit Benzylmalonsäure-bis-(2,4-dichlorphenol)- ester II berichtet worden. In diesem Falle wird unter Verlust zweier Moleküle 2,4-Dichlorphenol der Benzylmalonyl-Rest auf das Cyclohexanon aufgepfropft. Der Benzylrest kann dann mit Hilfe von $AlCl_3$ abgesprengt und so das in 3-Stellung unsubstituierte 4-Hydroxy-5,6-tetramethylen-2-pyron erhalten werden. Nach demselben Prinzip reagieren mit dem Malonester II auch andere, z. T. komplizierter gebaute, cyclische Ketone, wie anschließend dargetan werden soll.

a) Bildung von bicyclischen Systemen: Menthon reagiert in seiner enolisierten Form I mit dem Ester II während 90 Min. bei 270° zum 3-Benzyl-4-hydroxy-5-methyl-8-isopropyl-5,6,7,8-tetrahydrocumarin III (90% d. Th.). 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) setzt sich dagegen mit II schon nach 20 Min. bei 190° zu 1-Phenyl-3-methyl-4-hydroxy-5-benzyl-6-oxo-1,6-dihydro-pyrano[2 · 3]pyrazol[2] IV (66% d. Th.) um. Eine Entbenzylierung

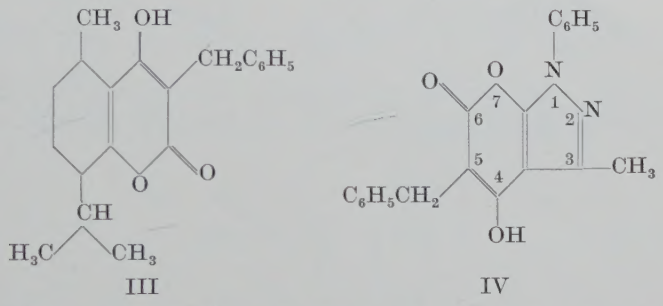
---

[1] *E. Ziegler, H. Junek* und *E. Nölken*, Mh. Chem. **89**, 678 (1958).

[2] Herrn Dr. *R. Ostertag*, Beilstein-Institut, Frankfurt a. M., sind wir für seine Bemühungen um die Nomenklaturfragen zu großem Dank verpflichtet.



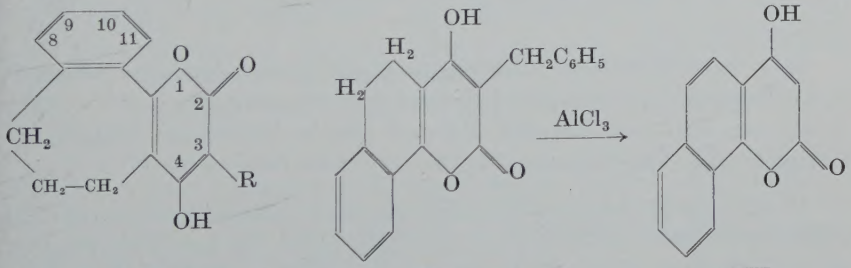
I II



III IV

dieses Produktes mit Hilfe von $AlCl_3$ ist trotz Variation der Reaktionsbedingungen bisher nicht gelungen.

b) Bildung von tricyclischen Systemen: Benzosuberon kann mit dem Ester II leicht (1 Stde., 260—270°) zu V kondensiert (88,5% d. Th.) und dieses dann bei 140° mit $AlCl_3$ zu 4-Hydroxy-2-oxo-benzo[a]pyrano[2,3-b]cycloheptadien[2] VI entbenzyliert werden. Auch α-Tetralon ist dieser Reaktion unter Bildung von 3-Benzyl-4-hydroxy-5,6-dihydro-7,8-benzocumarin VII (62% d. Th.) zugänglich. Bei der Behandlung desselben mit $AlCl_3$ wird aber nicht nur die Benzylgruppe, sondern auch Wasserstoff eliminiert. Als Endprodukt fällt in diesem Falle das bereits beschriebene 4-Hydroxy-7,8-benzocumarin[3] VIII an.

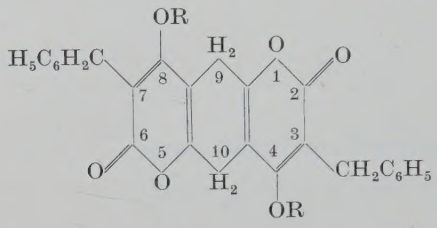


V: $R = CH_2C_6H_5$
VI: $R = H$

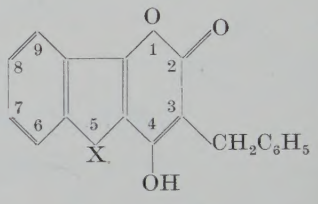
VII VIII

[3] *R. Anschütz* und *K. Runkel*, Ann. Chem. **368**, 48 (1909); *E. Ziegler* und *H. Junek*, Mh. Chem. **86**, 29 (1955).

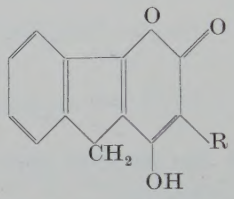
Eine doppelte Umsetzung mit dem Ester II (20 Min. bei 260°) erfährt das Cyclohexandion-(1,4). Das sich dabei bildende 4,8-Dihydroxy-3,7-dibenzyl-2,6-dioxo-1,5-dioxa-1,2,5,6,9,10-hexahydro-anthracen[2] IX (53% d. Th.) gibt, wie zu erwarten, ein Diacetat (X).



IX: R = H
X: R = $COCH_3$



XI: X = O
XII: X = S



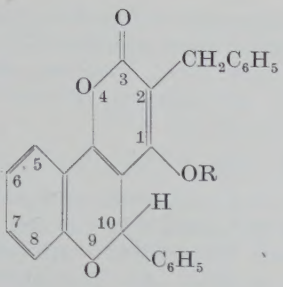
XIII: R = $CH_2C_6H_5$
XIV: R = H

Relativ glatt verlaufen auch Kondensationen zwischen 1-Hydrindon, Cumaranon bzw. Thioindoxyl und dem Benzylmalonsäure-bis-(2,4-dichlorphenol)-ester II. Von den sich bildenden 3-Benzyl-4-hydroxy-2-oxo-pyrano[3 · 2-b]benzofuran[2] XI (62% d. Th.), 3-Benzyl-4-hydroxy-2-oxo-pyrano[3 · 2-b]thionaphthen[2] XII (85% d. Th.) bzw. 3-Benzyl-4-hydroxy-2-oxo-indeno[1 · 2-b]pyran[2] XIII (62% d. Th.) ist nur letzteres hinsichtlich seines Verhaltens gegenüber $AlCl_3$ untersucht worden. Es geht hierbei in den Grundkörper, das 4-Hydroxy-2-oxo-indeno[1 · 2-b]-pyran[2] XIV, über.

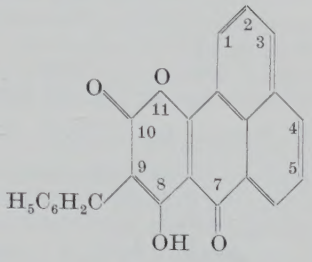
Interessant ist ferner die Bildungsmöglichkeit des 1-Hydroxy-2-benzyl-3-oxo-10-phenyl-4,9-dioxa-3,4,9,10-tetrahydrophenanthrens[2] XV (26% d. Th.) aus Flavanon und dem Ester II. Keine Umsetzung erfolgte mit Campher bzw. Cholestenon.

c) Bildung von tetracyclischen Systemen: peri-Naphthindandion-(1,3) reagiert innerhalb von 35 Min. mit dem Ester II bei 250° zum 8-Hydroxy-9-benzyl-7,10-dioxo-11-oxa-10,11-dihydro-benzanthren[2] XVII (85% d. Th.).

Ergänzend zu den Versuchen mit offenkettigen Ketonen wäre zu erwähnen, daß Dibenzoylmethan mit dem Ester II unter Verlust einer Benzoylgruppe zum bereits bekannten 3-Benzyl-4-hydroxy-6-phenyl-

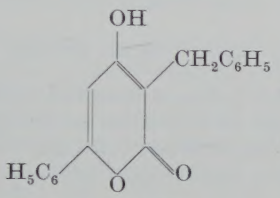


XV: R = H
XVI: R = $COCH_3$

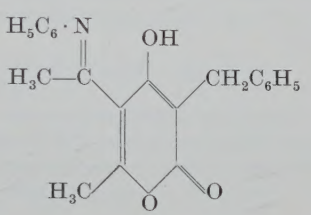


XVII

pyron-(2)[4] XVIII reagiert. Acetylaceton gibt hingegen mit II kein definiertes Produkt, während sein Monoanil relativ leicht zu XIX kondensiert.



XVIII



XIX

Die vorliegende Arbeit wurde mit Unterstützung der I. R. Geigy A.G. (Basel) durchgeführt, für die wir Dank sagen.

Experimenteller Teil

1. *3-Benzyl-4-hydroxy-5-methyl-8-isopropyl-5,6,7,8-tetrahydro-cumarin (III):* 2 g l-Menthon werden mit 4,84 g Benzylmalonester II 90 Min. auf 270° erhitzt und anschließend das Rohprodukt zwecks Entfernung des 2,4-Dichlorphenols und überschüssigen Menthons wasserdampfdestilliert. Nach dem Umfällen aus NaOH-HCl verbleiben 2,8 g noch unreinen Produktes, das durch Anreiben mit Cyclohexan-Benzol (4:1) nach einigen Tagen kristallin erstarrt. Aus Benzol oder Essigester Nadeln vom Schmp. 170°.

$C_{20}H_{24}O_3$. Ber. C 76,89, H 7,74. Gef. C 77,28, H 7,77.

2. *1-Phenyl-3-methyl-4-hydroxy-5-benzyl-6-oxo-1,6-dihydropyrano[2·3]pyrazol (IV):* 3,5 g 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) werden mit 4,8 g Ester II 20 Min. auf 190° erhitzt. Das Rohprodukt wird zuerst mit Benzol, dann Alkohol angerieben. Ausb. 2,2 g (66% d. Th.). Aus Dioxan oder Tetrachloräthan Plättchen vom Schmp. 226—227°.

$C_{20}H_{16}N_2O_3$. Ber. C 72,27, H 4,85, N 8,43.
Gef. C 72,25, H 4,94, N 8,60.

[4] *E. Ziegler* und *H. Junek*, Mh. Chem. **89**, 323 (1958).

3. *3-Benzyl-4-hydroxy-2-oxo-benzo-[a]pyrano[2 · 3-b]cycloheptadien (V):* 2,5 g Benzosuberon und 9 g Ester II werden 1 Stde. auf 260—270° erhitzt. Das kristallin anfallende Rohprodukt läßt sich durch Anreiben mit Petroläther reinigen. Ausb. 4,4 g (88,5% d. Th.). Aus Eisessig, Äthanol, Dioxan oder Chlorbenzol Platten bis Schuppen vom Schmp. 231°.

$C_{21}H_{18}O_3$. Ber. C 79,23, H 5,70. Gef. C 79,31, H 5,77.

4. *4-Hydroxy-2-oxo-benzo[a]pyrano[2 · 3-b]cycloheptadien (VI):* Ein Gemisch von 1,6 g der Verbindung V mit 3,2 g $AlCl_3$ wird durch 10 Min. auf 140° erhitzt. Das bei 0° mit verd. HCl zersetzte Rohprodukt wird vorerst aus NaOH-HCl umgefällt. Ausb. 1,1 g (96% d. Th.). Aus Chlorbenzol bzw. Xylol Schiffchen vom Schmp. 196—197°.

$C_{14}H_{12}O_3$. Ber. C 73,67, H 5,30. Gef. C 73,72, H 5,45.

5. *3-Benzyl-4-hydroxy-5,6-dihydro-7,8-benzo-cumarin (VIII):* Ein Gemisch von 1,5 g α-Tetralon und 2,4 g Ester II wird 30 Min. auf 255° erhitzt und dann das kristallin anfallende Rohprodukt mit Benzol angerieben. Ausb. 0,95 g (62% d. Th.). Aus Chlorbenzol bzw. Eisessig Balken vom Schmp. 222—223°.

$C_{20}H_{16}O_3$. Ber. C 78,93, H 5,29. Gef. C 78,95, H 5,42.

6. *4-Hydroxy-7,8-benzocumarin*[3] *(VIII):* 0,43 g 3-Benzyl-4-hydroxy-5,6-dihydro-7,8-benzocumarin (VIII) und 0,7 g $AlCl_3$ werden auf 150° erhitzt. Nach Zersetzen der Schmelze mitverd. HCl verbleiben 0,2 g (70% d. Th.) an VIII. Aus verd. Alkohol, Chlorbenzol oder Amylacetat Nadeln vom Schmp. 276°.

$C_{13}H_8O_3$. Ber. C 73,57, H 3,80. Gef. C 73,81, H 4,13.

7. *4,8-Dihydroxy-3,7-dibenzyl-2,6-dioxo-1,5-dioxa-1,2,5,6,9,10-hexahydro-anthracen (IX):* Ein Gemisch von 0,2 g Cyclohexandion-(1,4) und 2,4 g Ester II wird durch 20 Min. auf 260° erhitzt. Das schon während der Reaktion kristallin erstarrende Produkt wird nach dem Erkalten mit Benzol angerieben. Aus Benzylalkohol, Nitrobenzol bzw. p-Kresol Platten vom Schmp. 365° (u. Zers.). Ausb. 0,4 g (53% d. Th.).

$C_{26}H_{20}O_6$. Ber. C 72,88, H 4,71. Gef. C 72,90, H 4,76.

Durch Kochen mit Acetanhydrid entsteht ein *Diacetat* (X), das aus Xylol oder Chlorbenzol in Balken, aus Dioxan in Nadeln kristallisiert. Schmp. 256—257°.

$C_{30}H_{24}O_8$. Ber. C 70,30, H 4,72.
Gef. C 70,20, 70,31, H 4,53, 4,72.

8. *3-Benzyl-4-hydroxy-2-oxo-pyrano[3.2-b]benzofuran (XI):* Beim Erhitzen von 0,6 g Cumaranon mit 2,4 g Ester II auf 255° tritt schon nach 10 Min. weitgehend Umsetzung unter Bildung von XI ein. Nach Anreiben des bereits kristallin erstarrenden Rohproduktes mit Benzol verbleiben 0,9 g (62% d. Th.). Aus Nitrobenzol, Eisessig oder Tetralin Platten bzw. Nadeln vom Schmp. 245—247°.

$C_{18}H_{12}O_4$. Ber. C 73,96, H 4,13.
Gef. C 73,86, 73,70, H 4,11, 4,14.

9. *3-Benzyl-4-hydroxy-2-oxo-pyrano[3 · 2-b]thionaphthen (XII):* 0,75 g 3-Hydroxy-thionaphthen und 2,9 g Ester II werden 10 Min. auf 255° erhitzt. Nach

Behandeln des Rohproduktes mit Benzol verbleiben 1,3 g XII (85% d. Th.). Aus Alkohol, Eisessig oder Nitrobenzol Stäbchen, aus Chlorbenzol Platten vom Schmp. 247°.

$C_{18}H_{12}O_3S$. Ber. C 70,11, H 3,92, S 10,40.
Gef. C 69,90, H 3,81, S 10,33.

10. *3-Benzyl-4-hydroxy-2-oxo-indeno[1·2-b]pyran (XIII):* 0,65 g 1-Hydrindon und 2,4 g Ester II geben nach 45 Min. bei 250° 0,9 g (62% d. Th.) an XIII. Das durch Anreiben mit Benzol vorgereinigte Produkt kristallisiert aus Nitrobenzol in Platten bis Nadeln vom Schmp. 273°.

$C_{19}H_{14}O_3$. Ber. C 78,60, H 4,85. Gef. C 78,62, H 5,04.

11. *4-Hydroxy-2-oxo-indeno[1·2-b]pyran (XIV):* 0,96 g der Verbindung XIII und 1,35 g $AlCl_3$ werden durch 7 Min. auf 140—150° erhitzt. Das durch Umfällen aus NaOH-HCl vorgereinigte Produkt wird aus Dioxan-H_2O unter Zusatz von Tierkohle kristallisiert. Aus Nitrobenzol Balken, aus Dioxan Platten vom Schmp. 244—245° (u. Zers.). Ausb. 0,4 g (60% d. Th.).

$C_{12}H_8O_3$. Ber. C 72,00, H 4,02. Gef. C 72,22, H 4,33.

12. *1-Hydroxy-2-benzyl-3-oxo-10-phenyl-4,9-dioxa-3,4,9,10-tetrahydro-phenanthren (XV):* 1,12 g Flavanon und 2,9 g Ester II werden 1 Stde. auf 270 bis 280° erhitzt. Nach eintägigem Stehen und anschließendem Anreiben mit Benzol-Cyclohexan (1:1) fallen 0,5 g, (26% d. Th.), an XV an. Aus Alkohol, Chlorbenzol oder Eisessig gelbliche Prismen vom Schmp. 218°.

$C_{25}H_{18}O_4$. Ber. C 78,52, H 4,74. Gef. C 78,36, H 4,65.

Das auf die übliche Art erhältliche *Monoacetat* (XVI) kristallisiert aus Eisessig in Nadeln vom Schmp. 204,5°.

$C_{27}H_{20}O_5$. Ber. C 76,40, H 4,75. Gef. C 76,50, H 4,55.

13. *8-Hydroxy-9-benzyl-7,10-dioxo-11-oxa-10,11-dihydro-benzanthren (XVII):* Aus 0,36 g peri-Naphtindandion und 1,2 g Ester II entstehen nach 35 Min. bei 250° 0,6 g = 85% an XVII. Aus Dioxan, Tetrachloräthan oder Nitrobenzol orangerote Nadeln bis Balken vom Schmp. 256—257°. Die Verbindung gibt, in Dioxan-Alkohol gelöst, eine weinrote $FeCl_3$-Reaktion.

$C_{23}H_{14}O_4$. Ber. C 77,96, H 3,98.
Gef. C 77,92, 78,09, H 4,16, 3,91.

14. *3-Benzyl-4-hydroxy-6-phenyl-pyron-(2) (XVIII):* Ein Gemisch von 1,12 g Dibenzoylmethan und 2,9 g Ester II wird 1 Stde. auf 270° erhitzt und das Rohprodukt nach Abdestillieren des 2,4-Dichlorphenols mit Benzol-Cyclohexan (1:1) angerieben. Ausb. 0,4 g XVIII (30% d. Th.). Aus Alkohol oder Eisessig Balken, aus Dioxan, Xylol oder Nitrobenzol lange Nadeln vom Schmp. 251°.

$C_{18}H_{14}O_3$. Ber. C 77,68, H 5,07. Gef. C 77,53, H 5,08.

15. *3-Benzyl-4-hydroxy-5-acetoanil-pyron-(2) (XIX):* Aus 1,8 g Acetylacetonmonoanil und 4,8 g Ester II entstehen nach 12 Min. bei 260° 1,9 g (59,4% d. Th.) an Verbindung XIX. Aus Tetrachloräthan-Alkohol bzw. Nitrobenzol gelbe Nadeln vom Schmp. 247—248°.

$C_{21}H_{19}O_3N$. Ber. C 75,66, H 5,75, N 4,20.
Gef. C 75,38, H 5,65, N 4,26.

Zur Kenntnis der Fluoro- und Fluorohydroxoborate

Von

E. Hayek und **K. Kleboth**

Aus dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Innsbruck

(Eingegangen am 1. Juli 1959)

Umsetzungen von Borax mit Flußsäure und von Ammoniumhydrogenfluorid mit Borsäure wurden auf die Bildung der angeblich existierenden Salze des komplexen Anions $[O(BF_3)_4]^{2-}$ überprüft. Es entstehen jedoch nur Fluoro- und Fluorohydroxoborate, die Existenz der „Fluoxyborate" kann nicht bestätigt werden.

In die chemische Literatur ist aus Patentschriften[1] eine Verbindungsgruppe aufgenommen worden[2, 3], welche hohes theoretisches Interesse beanspruchen könnte. Es handelt sich um die Salze des Anions $[O(BF_3)_4]^{2-}$, welche zur Darstellung von BF_3 verwendet werden sollen. In diesem Anion würde Sauerstoff mit vier koordinativen Bindungen die BF_3-Molekel angelagert haben, also einen Bindungszustand aufweisen, welcher sonst nur entfernt ähnlich im basischen Berylliumacetat Be_4OAc_6 vorliegt und eine extreme Beanspruchung seiner Elektronen bewirken müßte.

Als Darstellungsweise für solche Verbindungen wird z. B. angegeben:

$$Na_2B_4O_7 \cdot 10\,H_2O + 12\,HF = Na_2[O(BF_3)_4] + 16\,H_2O \text{ oder} \quad (1)$$

$$6\,NH_4HF_2 + 4\,H_3BO_3 = (NH_4)_2[O(BF_3)_4] + 4\,NH_3 + 11\,H_2O \quad (2)$$

Es erschien wünschenswert, diese Reaktionen zu überprüfen, von welchen

---

[1] *C. F. Swinehart* und The Harshaw Chem. Co., US-Patent Nr. 2148514 (1936) und US-Patent Nr. 2196907 (1938).

[2] *J. H. Simons*, Fluorine Chemistry, Vol I. New York 1950.

[3] *H. S. Booth* and *D. R. Martin*, Boron trifluoride and Its Derivatives, New York 1949.

man erwarten müßte, daß Fluoroborat und evtl. Fluorohydroxoborat gebildet werden. Als Untersuchungsmethoden wurden von uns neben den Ausbeutebestimmungen vor allem konduktometrische Titrationen und die röntgenographische Charakterisierung verwendet.

Nach *Swinehart*[1] kann nach Gl. (1) $Na_2[O(BF_3)_4]$ zur Trockne eingedampft oder auskristallisiert gewonnen werden. Schon die Überprüfung der Ausbeute an Trockensubstanz ergab nach unseren Versuchen jedoch 220 g pro Mol Borax an Stelle von 333 g bei Umsetzung nach Gl. (1). Die Ausbeute entspricht genau der Bildung von 2 $NaBF_4$ aus dem $Na_2B_4O_7$ bei Verlust der überschüssigen Borsäure; dies wird auch durch das Röntgenogramm bestätigt.

Zur näheren Untersuchung, und um den Einwand zu begegnen, daß wenigstens als Zwischenprodukt $Na_2[O(BF_3)_4]$ entsteht, wurden die Reaktionsprodukte in drei hintereinander ausfallende Fraktionen getrennt. Die erste erwies sich als Borsäure, welche nur Spuren von Na und F enthielt. Beim Eindampfen zur Gewinnung der dritten Fraktion entwichen weiße Nebel. Ein Versuch, ausgehend von Borsäure und HF im Molverhältnis 1:2, zeigte, daß aus einer solchen Lösung beim Eindampfen zuerst H_3BO_3 ausfällt, diese sich aber dann wieder löst und die entstehende ölige Flüssigkeit sich bei weiterem Eindampfen unter Bildung weißer Nebel mit wechselndem B:F-Verhältnis verflüchtigt. Die Umsetzung der Ausgangsprodukte nach Gl. (1) kann daher etwa wie folgt formuliert werden:

$$Na_2B_4O_7 \cdot 10\,H_2O + 12\,HF = 2\,NaBF_4 + 2\,H_3BO_3 + 4\,HF + 11\,H_2O \qquad (3)$$

wobei jedoch über eine Kombination zu Hydroxofluoroborsäuren und die zeitliche Verschiebung des B/F-Verhältnisses nichts ausgesagt wird.

Zur Ergänzung dieses Befundes wurde eine konduktometrische Titration von Boraxlösung (0,02 m) mit n-Flußsäure durchgeführt. Die Leitfähigkeit steigt nach Zusatz von 6 Molen HF pro Mol Borax rasch an, dies ist nur mit folgender Gleichung (4) vereinbar:

$$Na_2B_4O_7 + 6\,HF + H_2O = 2\,Na[BF_3OH] + 2\,H_3BO_3 \qquad (4)$$

Die Bildung von $Na[BF_3OH]$ ist offensichtlich in der zunächst schwach alkalischen Boraxlösung gegenüber der Bildung von $NaBF_4$, welche 8 Mole HF erfordern würde, bevorzugt. $Na_2[O(BF_3)_4]$ würde 12 HF verlangen.

Die umgekehrte Titration von Flußsäure (40proz.) mit Borax müßte bei Entstehung von $Na_2[O(BF_3)_4]$ nach Gl. (1) eine ständige Abnahme der Leitfähigkeit bis zur Erreichung eines Molverhältnisses HF/Borax = 12 ergeben. Anstatt dessen zeigt sich eine Konstanz nur bis zum Molverhält-

nis 16:1, welche von einem steilen Abfall gefolgt wird. Dies stimmt nur überein mit einer Reaktion nach

$$16\,HF + Na_2B_4O_7 = 2\,NaBF_4 + 2\,HBF_4 + 7\,H_2O \qquad (5)$$

Die Umsetzung von Borsäure mit NH_4HF_2 ergibt nach *Booth* und *Rehmar*[4]

$$2\,NH_4HF_2 + H_3BO_3 = NH_4BF_4 + NH_3 + 3\,H_2O, \qquad (6)$$

wobei die zunächst überraschende NH_3-Entwicklung beim Vermischen der sauren Substanzen mit der starken Komplexbildung des BF_4-Ions begründet ist. Durch Änderung des Ausgangsverhältnisses von 2:1 auf 3:2 will *Swinehart* das BF_3-Komplexsalz nach Gl. (2) erhalten haben. Ein solches trockenes Gemisch reagiert auch nach unseren Versuchen unter Verflüssigung und NH_3-Entwicklung. Nach Eindampfen, Trocknen bei 150° bis zur Gewichtskonstanz und Aufhören der NH_3-Entwicklung ergibt sich ein Präparat der Zusammensetzung 12,9% N, 12,2% B, 64,4% F gegenüber den für „Ammonium-fluoxyborat" verlangten Werten 8,7% N, 13,4% B, 70,6% F. Das Röntgenogramm zeigt die Linien des NH_4BF_4, welches sich vorwiegend durch folgende Umsetzung bilden müßte:

$$6\,NH_4HF_2 + 4\,H_3BO_3 = 3\,NH_4BF_4 + H_3BO_3 + 3\,NH_3 + 9\,H_2O, \qquad (7)$$

wobei Ammonborate auftreten können. Die Ausbeute von 359 g pro 4 Mol = 247 g eingesetzte Borsäure würde der Bildung eines Gemenges von 3 NH_4BF_4 und HBO_2 entsprechen, sie ist um 11% höher als nach Gl. (2) zu erwarten wäre. Da sich das Röntgenogramm des $NH_4[BF_3OH]$ von dem des NH_4BF_4 wahrscheinlich ebenso wenig wie das der Na- und der K-Salze voneinander unterscheidet[5], wäre auch folgende Umsetzung möglich:

$$6\,NH_4HF_2 + 4\,H_3BO_3 = 4\,NH_4[BF_3OH] + 2\,NH_3 + 8\,H_2O \qquad (8)$$

Dies sollte jedoch eine Ausbeute von 411 g ergeben und eine Analyse von 13,6% N, 10,5% B, 55,4% F.

Somit ergab die Überprüfung der von *Swinehart* angegebenen Umsetzungen, welche zur Bildung der Salze des Komplexes $[O(BF_3)_4]^{2-}$ führen sollen, daß nicht diese, sondern Fluoroborate oder Fluorohydroxoborate entstehen. Die Borfluorid-Sauerstoffkomplexsalze, insbesonders der „Natrium-Fluoxyborax", und das entsprechende Ammoniumsalz sind daher aus der Literatur zu streichen.

---

[4] *H. S. Booth* und *S. Rehmar*, Inorganic Synthesis, Vol. II, New York 1939.

[5] *L. J. Klinkenberg*, Rec. trav. chim. Pays-Bas **56**, (1937) 36.

Experimenteller Teil

Es wurden Präparate p. A. (Merck) verwendet. Das Fluor wurde als PbClF bestimmt. Im Filtrat dieser Fällung wurde nach Ausfällung des überschüssigen Pb mit H_2S dieser durch Luft verdrängt und nach Neutralisation gegen Methylorange und Zusatz von Mannit die Borsäure gegen Phenolphthalein titriert. Die Röntgenaufnahmen wurden mit Cu-Kα Strahlung in einer Kamera mit 57,3 mm Durchmesser gemacht.

Die Reaktionen wurden, soweit nötig, in Platinschalen, bzw. einer Kupfer-Destillationsapparatur ausgeführt. Für die Titrationen wurden Polyäthylenbecher und eine Plexiglasbürette verwendet, sowie eine Polyäthylen-Meßzelle.

Die Titration der 40proz. Flußsäure mit Borax erfolgte mittels Einwaagen von festem Borax (Differenzwägung), um die Konzentrationen hoch zu halten.

Vergleichende Untersuchungen von Schlangengiften

Von

H. Michl und **Gertrude Kiss**

Aus dem II. Chemischen Institut der Universität Wien

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 8. Juli 1959)

Einige Schlangengifte wurden mit Hilfe der Elektrophorese in Stärkegel zerlegt und die so erhaltenen Fraktionen auf Enzymaktivitäten untersucht. Es ergaben sich deutliche Zusammenhänge zwischen der Stellung der betreffenden Schlangenart in der zoologischen Systematik und der Zusammensetzung der Gifte.

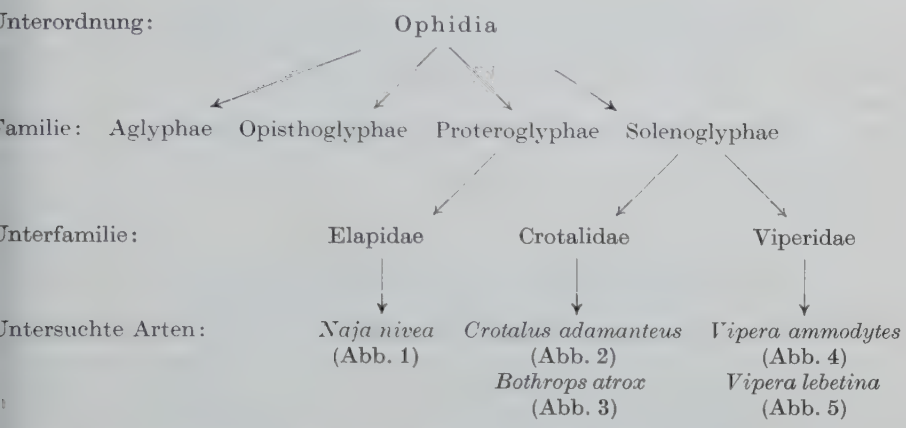
Schlangengifte sind komplizierte Proteingemische und ihre Zerlegung bereitet noch immer erhebliche Schwierigkeiten[1]. *Smithies* veröffentlichte 1955 ein elektrophoretisches Verfahren[2], das bei der Untersuchung von Sera wesentlich bessere Auftrennungen ergab als die üblichen Methoden. Wir wollten nun versuchen, ob dieses Verfahren auch bei Schlangengiften Vorteile bietet und ob eine verbesserte Auftrennung Zusammenhänge zwischen der Zusammensetzung der Gifte und der Art der betreffenden Tiere erkennen läßt.

Zur Untersuchung gelangte ein *Proteroglyphen*-gift und vier *Solenoglyphen*-gifte, und zwar von zwei *Crotaliden* (Lochottern) und zwei *Viperiden* (echte Ottern) (vgl. Tab. 1). Bei dem *Proteroglyphen*-gift handelte es sich um das Gift der *Elapiden*-art *Naja nivea* (Kapkobra), die im Bereich der Südafrikanischen Union lebt; das von uns untersuchte Gift stammte allerdings von in Europa gezüchteten Tieren. Die *Crotaliden*-gifte kamen von *Bothrops atrox* (Lanzenschlange), deren Verbreitungsgebiet sich von Zentralamerika bis nach Brasilien erstreckt, und von *Crotalus adamanteus* (Diamantklapperschlange), die im südöstlichen Teil

[1] Vgl. *E. Kaiser* und *H. Michl*, Die Biochemie der tierischen Gifte, F. Deuticke, Wien 1958.

[2] *O. Smithies*, Nature [London] **175**, 307 (1955); Biochem. J. **61**, 629 (1955).

Tabelle 1



der USA beheimatet ist. Von den *Viperiden* wurde ein Gift der in den Südlichen Kalkalpen vorkommenden *Vipera ammodytes* (Sandotter) und eines der nahe verwandten Art *Vipera lebetina* (Levanteotter), die über Nordafrika und den Nahen Osten verbreitet ist, untersucht.

Die Elektrophorese im Stärkegel — also in puddingartig gequollener Stärke — erfolgte in weitgehender Anlehnung an *Smithies*[2]. Von großer Bedeutung war die Art der verwendeten Stärke und es erwies sich als unbedingt notwendig, jeden Hydrolyseansatz erneut zu testen. Die untersuchten Schlangengifte ließen sich unter vergleichbaren Bedingungen deutlich besser auftrennen als bei der Papierelektrophorese oder der Elektrophorese in Stärkepulver (nicht gequollener Stärke)[3]. Vor allem war es mit Hilfe der Stärkegel-Methode in vielen Fällen möglich, eine gute Trennung auch von alten Giften zu erreichen, und zwar so, daß zwischen den aufgetrennten Fraktionen proteinfreie Zonen waren. Die elektroosmotischen Erscheinungen waren ferner vernachlässigbar klein. Für eine präparative Darstellung der einzelnen Komponenten eignete sich diese Methode weniger; so konnte z. B. von der Aminosäuredehydrogenase-aktivität etwa 10% gewonnen werden. Eine Verbesserung der Ausbeute ist durch Einwandernlassen der betreffenden Fraktion in Glaspulver[4] möglich.

Es wurde versucht, einzelne Fraktionen durch Bestimmung ihrer Enzymaktivität näher zu charakterisieren. Im einzelnen wurde das elektrophoretische Verhalten der L-Aminosäure-dehydrogenase (L-Aminosäureoxydase), Phospholipase A, Protease, sofern sie Gelatine abbaut, und des Faktors, der die Dotterkoagulationshemmung verursacht (z. T. Phospholipase A) untersucht.

[3] *H. Michl*, Mh. Chem. **85**, 1240 (1954).
[4] *Th. Wieland, G. Pfleiderer* und *H.-L. Rettig*, Angew. Chem. **70**, 341 (1958).

Abb. 1—5 zeigen einige Trennungen bei pH 8,4. In eindeutiger Weise nahm der Anteil der bei diesem pH kathodisch wandernden Fraktionen von dem *Elapiden*-gift (*Naja nivea*) zu den *Crotaliden*- (*Bothrops atrox*, *Crotalus adamanteus*) und schließlich *Viperiden*-giften (*Vipera ammodytes*, *Vipera lebetina*) ab. In Übereinstimmung mit früheren Untersuchungen[1] wanderte der Großteil des *Naja*-giftes zur Kathode, während die *Solenoglyphen*-gifte mehr anodisch wandern. Der Anteil der basischen Fraktionen ist ferner bei den *Crotaliden* größer als bei den *Viperiden*. Man kann also auf Grund dieser elektrophoretischen Untersuchungen die Gifte der *Elapiden*, *Crotaliden* und *Viperiden* einwandfrei unterscheiden.

Zur einfachen Charakterisierung des Verhaltens der Enzyme bei der Elektrophorese wurde die relative, auf den Farbstoff Bromchlorphenolblau (Dibromdichlorphenolsulfophthalein) bezogene Wanderungsgeschwindigkeit (d. h. Weg des Enzyms/Weg des Bromchlorphenolblaus) bestimmt. Aus den Abb. 1—5 lassen sich die entsprechenden Werte ablesen.

Die in *B. atrox*, *V. lebetina* und *V. ammodytes* nachgewiesenen L-Aminosäure-dehydrogenasen zeigten bei der Elektrophorese praktisch keinen Unterschied, und das wäre bei so nahe verwandten Arten auch nicht zu erwarten. Aus der Reihe fällt, wenn man vom *Naja*-gift absieht, die L-Aminosäure-dehydrogenase des *Crotalus*-giftes. Diese erstreckt sich über eine breite Zone des Elektropherogrammes und zeigt eine Schwanzbildung in der Wanderungsrichtung, die bis zu der schneller wandernden Komponente reicht. Solche Erscheinungen treten bei Elektrophoreseversuchen immer dann auf, wenn eine schneller wandernde Substanz von einer langsamer wandernden zurückgehalten und erst im Laufe des Versuches freigegeben wird. Unabhängig davon ist die gegenseitige Adsorption von Proteinen in Schlangengiften schon mehrfach nachgewiesen worden[1]. So stellt z. B. das aus *Crotalus*-gift isolierte Crotoxin[5] eine definierte Verbindung eines toxischen Prinzipes (Crotactin) und einer Phospholipase A dar[6, 7].

Die in den vorliegenden Giften nachgewiesenen Enzyme machen mengenmäßig gegenüber den anderen Proteinen nicht viel aus, es fallen deshalb die Stellen stärkster Enzymaktivität nur ausnahmsweise mit den mit Amidoschwarz sichtbar gemachten Proteinfraktionen zusammen (Abb. 1—5). Es ist deshalb verständlich, daß die besprochenen Adsorptionserscheinungen zum mehrfachen Auftreten der gleichen Enzymaktivität führen können.

---

[5] *K. H. Slotta* und *H. L. Fraenkel-Conrat*, Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 1076 (1938).

[6] *K. H. Slotta*, Fortschr. Chem. org. Naturst. [Wien] **12**, 406 (1955).

[7] *W. P. Neumann* und *E. Habermann*, Biochem. Z. **327**, 170 (1955).

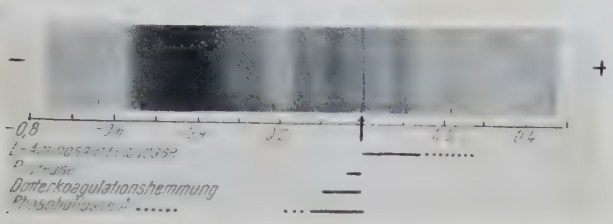


Abb. 1. *Naja nivea*

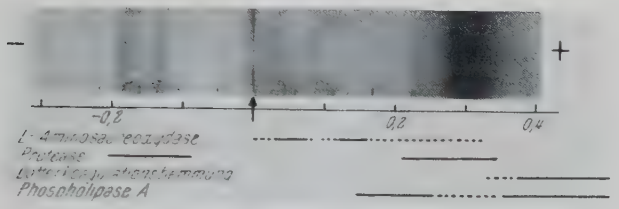


Abb. 2. *Crotalus adamanteus*

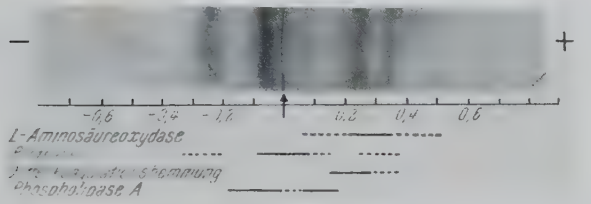


Abb. 3. *Bothrops atrox*

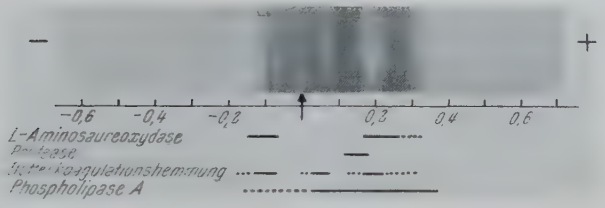


Abb. 4. *Vipera ammodytes*

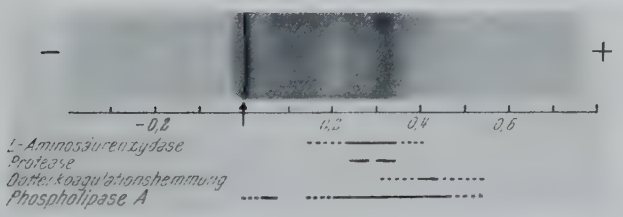


Abb. 5. *Vipera lebetina*

Experimenteller Teil

Herstellung des Stärkegels und Durchführung der Elektrophorese: Die Hydrolyse der Stärke und die Bereitung des Gelstreifens wurde in weitgehender Anlehnung an *Smithies*[2] durchgeführt. Es wurde käufliche Kartoffelstärke mit einem Gemisch von konz. HCl und Aceton (1:100) verschieden lang hydrolysiert und die einzelnen Produkte mit menschlichem Serum auf maximale Auflösung getestet. Die optimale Hydrolysendauer lag bei 2½ Stdn.

Zur Herstellung des Gelstreifens kochte man 14 g hydrolysierte Stärke in 100 ml Na-Veronal/HCl-Puffer (pH 8,9) kurz auf und goß das Gel in eine geeignete Form; der pH im Gel lag bei 8,4.

Das Gift (ca. 3—6 mg) wurde in etwas Puffer gelöst, mit Bromchlorphenolblau angefärbt und ein mit dieser Lösung getränkter Filterpapierstreifen in das Gel eingebracht.

Die Elektrophorese wurde bei ca. 2 V/cm während ungefähr 16 Stdn. auf einer mit Leitungswasser gekühlten Glasplatte durchgeführt. Nach Beendigung der Elektrophorese wurde der Streifen, wie von *Smithies*[2] beschrieben, durchgeschnitten, die eine Hälfte mit einer gesättigten Lösung von Amidoschwarz 10B in Methanol-Eisessig-Wasser = 5:1:5 angefärbt, die andere Hälfte zur Bestimmung der Enzymaktivitäten verwendet. Um der bei der Anfärbung auftretenden Schrumpfung des Streifens Rechnung zu tragen, wurde der anzufärbende Streifen am Rande mit kleinen Einschnitten im Abstand 1 cm versehen (Abb. 1—5).

Protease-Aktivität: 4 g Gelatine löste man auf dem Wasserbad in 100 ml 1:1 verdünntem Na-Veronal/HCl-Puffer (pH 8,9) auf und goß einen ca. 4 mm dicken, 25 mm breiten Gelatinestreifen. Nach dem Erstarrenlassen wurde ein 10—15 mm breiter Elektrophoresestreifen daraufgelegt und 16—24 Stdn. bei Zimmertemp. liegen gelassen. Dann entfernte man den Stärkegelstreifen, wusch die Gelatine mit Wasser und konservierte sie durch halbstündiges Einwirkenlassen einer 3proz. Formaldehydlösung.

Die Lage von proteolytischen Fermenten wird durch deutliche Einbuchtungen im Gelatinestreifen angezeigt.

Die L-*Aminosäuredehydrogenase-Aktivität* bestimmte man mit Leucin als Substrat. Abfangen des gebildeten Wasserstoffperoxyds mit Ce(III)-Ion und nachfolgende jodometrische Titration[3]. Statt des Eluates wurden 5 mm breite Stärkegelfraktionen verwendet.

Auf die *dotterkoagulationshemmende Wirkung* wurde ebenfalls unter Verwendung von 5 mm breiten Fraktionen — nach der von *Grassmann* und *Hannig* modifizierten Methode von *Fleckenstein*[8, 9] geprüft.

Zur Bestimmung der *Phospholipase A-Aktivität* wendete man die Methode nach *Grassmann* und *Hannig*[9] an, nach der Eidotter als Substrat verwendet und die hämolytische Wirkung des bei der Bebrütung entstehenden Lysolecithins photometrisch bei 540 mμ im Beckman-Spektrophotometer gemessen wurde.

Für die großzügige Überlassung von Giften sind wir Herrn Professor Dr. *K. H. Slotta* (Miami) und Herrn Dr. *H. W. Raudonat* (Frankfurt) zu großem Dank verpflichtet.

Dieser Arbeit kam ferner eine Zuwendung der Österreichischen Akademie der Wissenschaften zugute, wofür an dieser Stelle herzlichst gedankt sei.

[8] *A. Fleckenstein* und *B. Fettig*, Z. Naturforschg. **6b**, 213 (1951).
[9] *W. Grassmann* und *H. Hannig*, Z. physiol. Chem. **296**, 30 (1954).

Umlagerungsreaktionen an Chinolen, 4. Mitt.:[1]

Umlagerungen von freien o-Chinolen

Von

H. Budzikiewicz, G. Schmidt, P. Stockhammer und **F. Wessely**

Aus dem II. Chemischen Institut der Universität Wien

(Eingegangen am 14. Juli 1959)

Es wird gezeigt, daß bei der alkalischen Verseifung von in Stellung 6 substituierten o-Benzochinol-acetaten eine Acyloinumlagerung zu den in Stellung 3 substituierten o-Benzochinolen eintritt. Es wird versucht, dafür eine Erklärung zu geben. Auch die Dienon-Phenol-Umlagerung freier o-Chinole kann von einer Acyloinumlagerung begleitet sein.

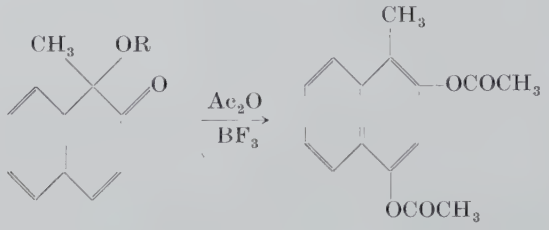
In früheren Arbeiten[2, 3] haben wir Versuche mitgeteilt, die Beiträge zur Frage nach dem Mechanismus der Dienon-Phenol-Umlagerung bei o- und p-Chinolacetaten und zur Klärung des unterschiedlichen Verhaltens von freien p-Chinolen und ihren Acetaten bei dieser Reaktion brachten. Was die freien o-Chinole betrifft, so haben wir in der 2. Mitt.[3] angeführt, daß diese „ein aus den bisherigen Versuchsergebnissen nicht erklärbares Verhalten zeigen". Über die vorläufigen Versuchsergebnisse mit Verbindungen dieser Körperklasse soll nun hier berichtet werden.

In der älteren Literatur sind an o-Chinolen als gesichert nur Verbindungen angeführt, die sich von Ia ableiten lassen. Ia[4] gibt nun nach unseren Versuchen bei der Umlagerung mit Acetanhydrid-Borfluorid in gleicher Weise wie sein Acetat Ib[5] ein Diacetoxymethylnaphthalin. Diesem schreiben wir, da alle übrigen Naphthalinderivate, die in einem Ring zwei Acetoxy- und eine Methylgruppe tragen, bekannt sind, und

---

[1] 3. Mitt.: *H. Budzikiewicz* und *W. Metlesics*, J. Org. Chem., **24**, 1125 (1959).
[2] *F. Wessely* und *W. Metlesics*, Mh. Chem. **85**, 637 (1954).
[3] *W. Metlesics, F. Wessely* und *H. Budzikiewicz*, Tetrahedron **6**, 345 (1959).
[4] *K. Fries* und *E. Hübner*, Ber. dtsch. chem. Ges. **39**, 435 (1906).
[5] *K. Fries* und *E. Hempelmann*, Ber. dtsch. chem. Ges. **41**, 2614 (1908).

vor allem in Analogie zu den Umlagerungsergebnissen[6] von Ia mit HCl bzw. CH_3COCl, die Struktur II zu.

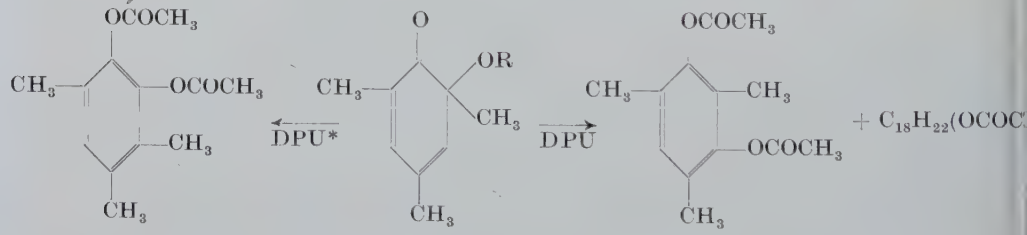


Ia: R = H
b: R = CH_3CO II

Die Entstehung von II ist durch 1.4-Addition von Acetanhydrid unter nachfolgender Essigsäureabspaltung (siehe 2. Mitt.[3]) leicht verständlich.

Ia ist aber nicht als typisches o-Chinol anzusehen. Dies ist durch die Fixierung der einen Doppelbindung des Chinolsystems durch den annelierten Benzolring verständlich und kommt bei verschiedenen Reaktionen (siehe z. B. die Beständigkeit gegen wäßriges Alkali[7]) zum Ausdruck.

Es war daher von Interesse, vom Benzol abgeleitete o-Chinole zu untersuchen. Als solches stand uns eine Verbindung zur Verfügung, die durch Einwirkung von verdünnter Natronlauge auf 2.4.6-Trimethyl-o-benzochinol-acetat (IIIb) erhalten und die dementsprechend als 2.4.6-Trimethyl-o-benzochinol (IIIa) angesehen worden war[7].



IV IIIa: R = H
b: R = CH_3CO V VI

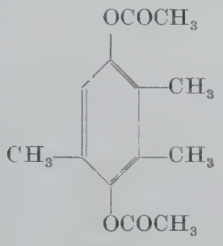
Bei der Umlagerung von IIIa mit Acetanhydrid-Borfluorid hatten wir in Analogie zu den Ergebnissen bei 4-Methyl- und Mesityl-p-chinol[3] zu erhalten erwartet: 3.4.6-Trimethylbrenzcatechin (IV) (durch Wanderung der Methylgruppe) oder — infolge primärer Acetylierung des Chi-

[6] *K. Fries*, Ber. dtsch. chem. Ges. **54**, 2925 (1921).

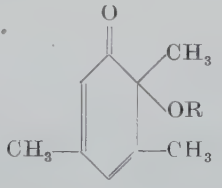
[7] *A. Siegel, F. Wessely, P. Stockhammer, F. Antony* und *P. Klezl*, Tetrahedron **4**, 49 (1958).

* In den Formelschemen bedeutet DPU Dienon-Phenol-Umlagerung und AU Acyloinumlagerung.

nols zum Chinolacetat — die Umlagerungsprodukte des 2,4,6-Trimethyl-o-chinolacetates IIIb, nämlich Mesorcindiacetat (V) und das Triacetat eines Phenols $C_{18}H_{22}O_3$ (VI) bzw. ein Gemisch der drei Verbindungen. Tatsächlich fanden wir jedoch als Hauptreaktionsprodukt Trimethylhydrochinondiacetat VII und daneben nur in geringen Mengen V und VI. Es mußte also im Verlauf der Reaktionen zu einer unerwarteten Wanderung einer Methylgruppe gekommen sein. Zu dem gleichen Ergebnis sowohl in qualitativer wie auch in quantitativer Hinsicht kamen wir bei dem durch Verseifen von 2,3,5-Trimethyl-o-chinolacetat (VIIIb) erhaltenen Chinol, für das wir die Struktur VIIIa angenommen hatten. Auch hier entstand bei der Dienon-Phenol-Umlagerung als Hauptprodukt VII und daneben V und VI. Das entsprechende Chinolacetat (VIIIb) hingegen liefert unter den gleichen Bedingungen reines VII.



VII



VIIIa: R = H
b: R = CH_3CO

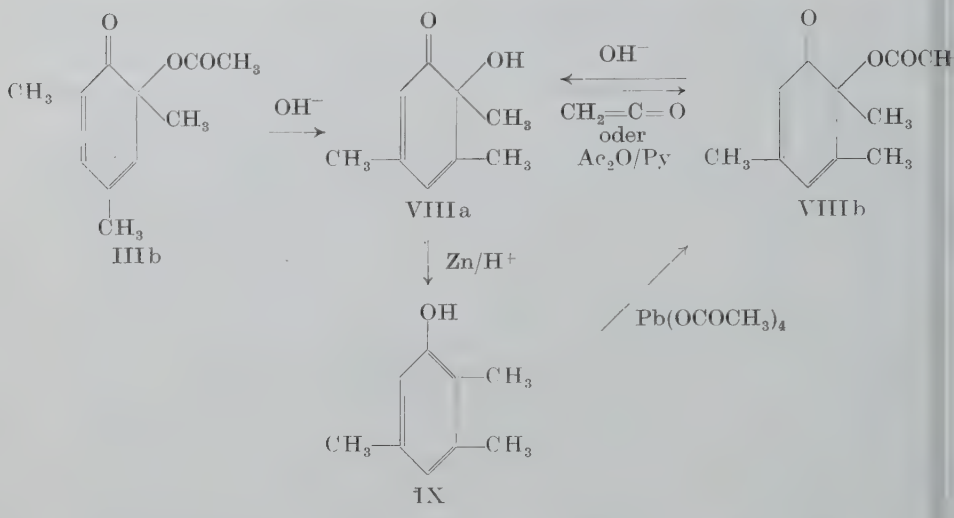
Um dieses Ergebnis zu erklären, gibt es zwei Möglichkeiten: Entweder verläuft die Dienon-Phenol-Umlagerung der Verseifungsprodukte der beiden o-Chinolacetate IIIb und VIIIb über ein gemeinsames Zwischenprodukt oder, was auf den ersten Blick weniger wahrscheinlich erscheint, es sind schon die Ausgangsprodukte, nämlich die aus 2,4,6- und 2,3,5-Trimethyl-o-chinolacetat entstandenen o-Chinole, identisch. Tatsächlich ergab der Mischschmp. sowie ein Vergleich der IR-Spektren, den Herr *W. Kaltenegger* an unserem Institut durchführte, Identität der beiden o-Chinole.

Welche Konstitution (IIIa oder VIIIa) kommt aber dem Trimethylchinol zu? Der Konstitutionsbeweis konnte auf drei von einander unabhängigen Wegen geführt werden:

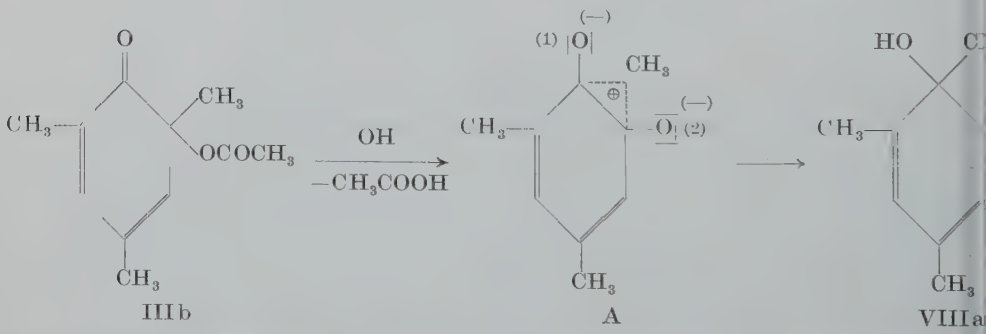
1. Spektroskopische Daten, über die gesondert berichtet werden wird, ergaben eindeutig eine 2,3,5-Substitution des Chinols (VIIIa).

2. Es gelang, das Trimethylchinol mit Hilfe von Keten bzw. Acetanhydrid-Pyridin zum 2,3,5-Trimethyl-o-chinolacetat (VIIIb) zu acetylieren.

3. Wir konnten mit Zink und Schwefelsäure das Trimethylchinol zu 2,3,5-Trimethyl-phenol (IX) reduzieren.



Die Bildung von VIIIa aus IIIb stellt, wenn man als ersten Reaktionsschritt eine Verseifung der Acetoxylgruppe annimmt, eine OH^--katalysierte Acyloinumlagerung dar, für die es in der Literatur eine Reihe von Beispielen gibt[8].



Die Richtung der Umlagerung stimmt mit der im genannten Sammelreferat angegebenen Regelmäßigkeit überein: „Lorsque les radicaux sont aliphatiques, le cétol obtenu en plus grande quantité est celui dans lequel le carbonyle se trouve à côté du radical aliphatique le plus petit." In VIIIa ist ja zum Carbonyl nur eine CH-Gruppe, in IIIa aber eine $C \cdot CH_3$-Gruppe benachbart.

Diese rein empirisch gefundene Gesetzmäßigkeit der Acyloinumlagerung wird von der Verfasserin des zitierten Referates mit einigem

[8] Vgl. die Zusammenfassung von *I. Elphimoff-Felkin*, Bull. soc. chim. France **1956**, 1845.

Vorbehalt der Auswirkung des Hyperkonjugationseffektes zugeschrieben (Gewinn von Resonanzenergie z. B. bei $H_3{\equiv}C{-}C{=}O$).

In unserem Falle wäre vielleicht folgender Mechanismus zur Erklärung in Betracht zu ziehen: In A sind die beiden Sauerstoffunktionen energetisch nicht gleichwertig. Die Stabilisierung zu VIIIa kann man einerseits auf den größeren Energiegewinn durch Hyperkonjugation der zum Carbonyl gewordenen Sauerstoffunktion (2) mit den beiden nicht wandernden Methylgruppen, andererseits auf die größere Basizität des Sauerstoffs (1) durch den induktiven Effekt der benachbarten Methylgruppen zurückführen.

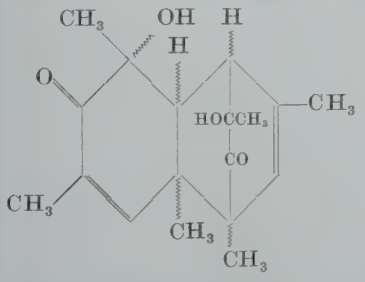
Ob in unserem Fall VIIIa allein — durch die Acyloinumlagerung — gebildet wird oder ob auch IIIa entsteht und nur deshalb nicht gefunden worden ist, weil es schneller zu Sekundärprodukten (siehe Fußn. 7) weiterreagiert, bedarf noch weiterer Untersuchungen. Über diese soll später berichtet werden.

Mit der Isolierung des Chinols VIIIa bei der alkalischen Verseifung von IIIb sind folgende Korrekturen von Angaben in früheren Arbeiten notwendig:

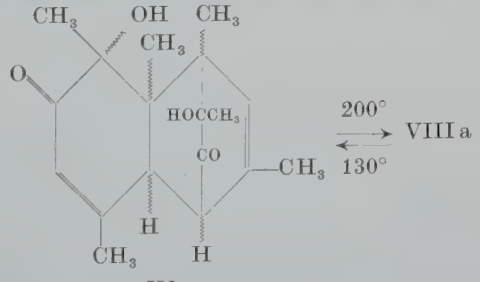
1. Die Formel des 2,4,6-Trimethyl-o-chinols[7] ist in 2,3,5-Trimethyl-o-chinol zu ändern; auch das Hydrierungsprodukt[9] ist entsprechend neu zu formulieren. Die Angabe, daß das Trimethylchinol bei der Reduktion mit Zink-Schwefelsäure Mesitol liefert[9], beruht auf einem Irrtum.

2. Die angegebene Struktur[7] der durch Spaltung von 2,4,6-Trimethyl- bzw. 2,4-Dimethyl-o-chinolacetat entstandenen Säuren (2,4-Dimethylhepten-(3)-on-(6)-säure bzw. 4-Methylhepten-(3)-on-(6)-säure) und ihrer Folgeprodukte wird unsicher. Ob es sich hier möglicherweise um die 3,5-Dimethyl- bzw. 5-Methyl-isomeren handelt, ist derzeit der Gegenstand von Untersuchungen.

3. Das dimere Trimethylchinol, das *E. Adler*[10] durch Einwirkung von Perjodat auf Mesitol und wir als Nebenprodukt der Laugenein-



X



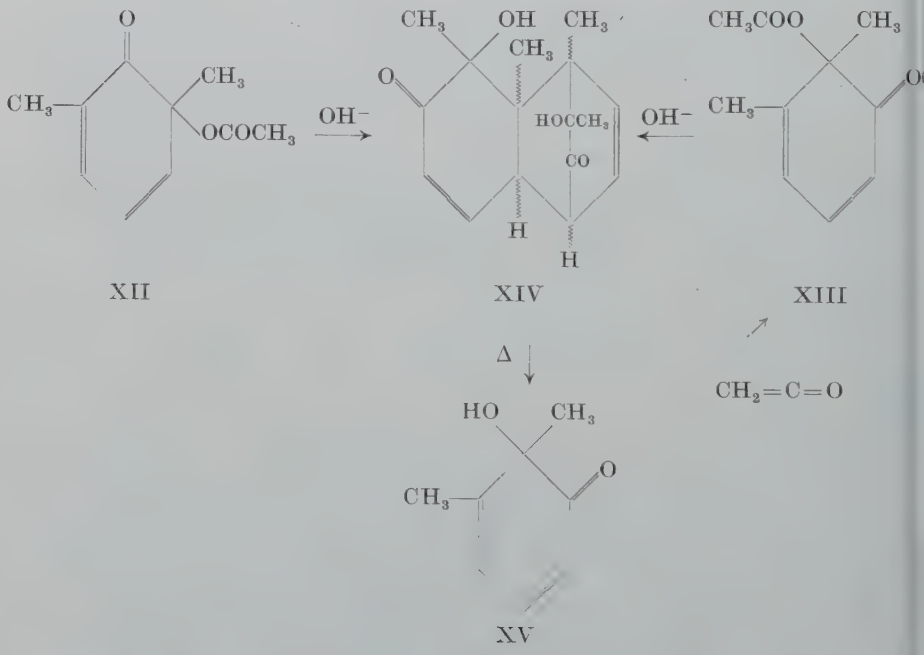
XI

[9] *A. Siegel* und *H. Bröll-Keckeis*, Mh. Chem. **88**, 91 (1957).
[10] *E. Adler*, Angew. Chem. **69**, 272 (1957).

wirkung auf Mesityl-o-chinolacetat[7] erhalten haben, ist eher als XI als wie bisher angenommen als X** zu formulieren.

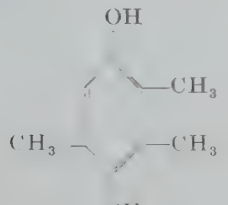
Die Konstitution XI gewinnt noch durch die Tatsache an Gewicht, daß aus diesem dimeren Chinol durch Retrodienzerfall bei 200° das Chinol VIIIa gewonnen und dieses seinerseits wieder durch Erwärmen auf 130° in das dimere Chinol übergeführt werden konnte (vgl. auch das weiter unten über das 2,3-Dimethyl-o-chinol Gesagte).

Zum gleichen Ergebnis wie oben kamen wir noch bei einem zweiten Paar von Chinolacetaten. Bei der Einwirkung von verd. Natronlauge auf 2,6-Dimethyl-o-chinolacetat (XII) sowie auf 2,3-Dimethyl-o-chinolacetat (XIII) entstanden dimere Chinole, die sich durch Mischschmp. und IR-Spektrum als identisch erwiesen (XIV)**. Es konnte hier also nicht das Chinol, sondern nur sein Dimerisationsprodukt gefaßt werden, jedoch ließ sich aus diesem durch thermischen Retrodienzerfall bei 280° ein Dimethylbenzochinol gewinnen, dessen Konstitution als 2,3-Dimethyl-o-chinol (XV) aus dem IR-Spektrum und der Tatsache, daß es sich mit Keten zum 2,3-Dimethyl-o-chinolacetat acetylieren ließ, bewiesen wurde.

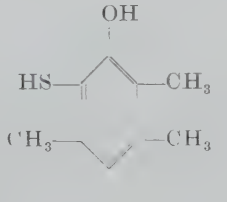


** Die Formulierung der dimeren Chinole erfolgt in Analogie zu der von *W. Metlesics* und *F. Wessely*, Mh. Chem. **88**, 108 (1957), angegebenen Struktur für das dimere 2-Methyl-o-chinolacetat und auf Grund von IR-spektroskopischen Befunden.

Nachdem nun die Konstitution der bisher dargestellten o-Chinole gesichert ist, bleibt noch das Ergebnis der Dienon-Phenol-Umlagerung zu diskutieren. Bei der Einwirkung von Acetanhydrid und Borfluorid auf VIIIa entsteht, wie bereits erwähnt, in der Hauptsache Trimethylhydrochinondiacetat und daneben etwas Mesorcindiacetat und das Triacetat des Phenols $C_{18}H_{22}O_3$. Bei der Umlagerung mit Diacetylsulfid unter sonst gleichen Bedingungen erhielten wir neben den auch mit Acetanhydrid erhaltenen Produkten das Diacetat eines Hydroxythiophenols der Formel $C_9H_{12}OS$. Zur Konstitutionsermittlung dieser Verbindung entfernten wir mittels Raney-Nickel die $SCOCH_3$-Gruppe und erhielten nach dem Verseifen 2,3,5-Trimethylphenol. Damit blieben für das Hydroxythiophenol nur mehr die Strukturen XVI und XVII übrig, von welchen die letztere auf Grund des IR-Spektrums, in dem sich keine intramolekulare Assoziation zwischen der OH- und der SH-Gruppe zeigte, wegfällt.

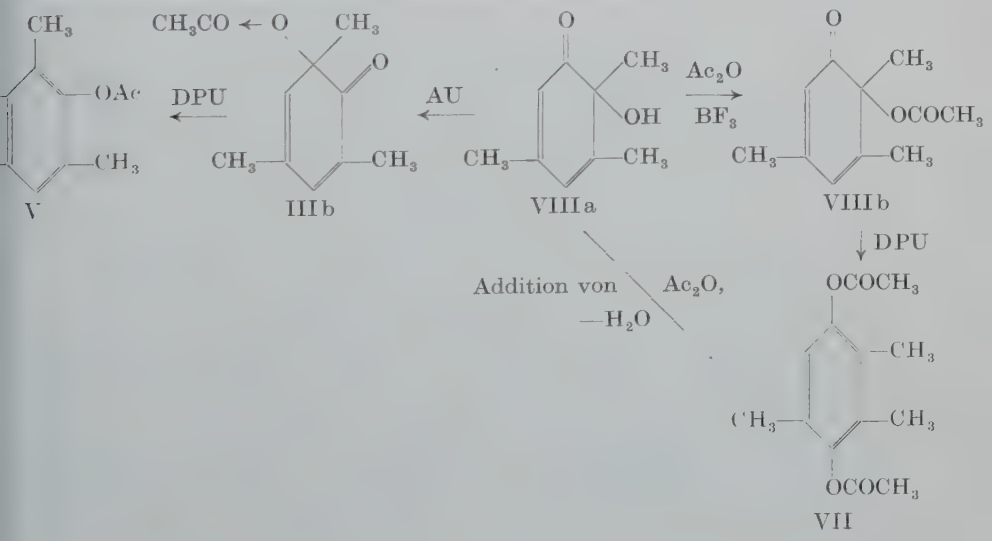


XVI



XVII

Aus der Bildung von XVI und VII nebeneinander bei der Umlagerung von VIIIa mit Diacetylsulfid-Borfluorid kann man in Analogie zu den



V IIIb VIIIa VIIIb VII

Ergebnissen beim 4-Methyl-p-chinol[7] folgendes ableiten: Das bei der Umlagerung von VIIIa mit Acetanhydrid-Borfluorid entstandene Trimethylhydrochinondiacetat VII ist teilweise durch externe Addition von Acetanhydrid und teilweise durch Umlagerung des intermediär durch Acetylierung des Chinols VIIIa entstandenen Chinolacetates VIIIb entstanden (siehe das Formelschema auf S. 615).

Die Bildung von Mesorcindiacetat und des Acetates des C_{18}-Phenols kann jedoch nur so erklärt werden, daß unter dem Einfluß einer Antibase (CH_3CO^+ oder BF_3) eine teilweise rückläufige Bildung des Mesitylsystems durch eine Acyloinumlagerung stattgefunden hat.

Die Umlagerung von 2,3-Dimethyl-o-chinol mit Acetanhydrid-Borfluorid lieferte ein analoges Ergebnis. Als Hauptprodukt entstand 2,3-Dimethylhydrochinon-diacetat, daneben konnte papierchromatographisch 2,4-Dimethylresorcin und 3,4-Dimethylbrenzcatechin nachgewiesen werden.

Aus dem bisher Gesagten geht hervor, daß das o-Chinolsystem unerwartete Umlagerungsreaktionen zeigt, deren Ergebnis hier kurz mitgeteilt ist. Ihr Verlauf bedarf aber noch genauerer Untersuchungen, über die wir später berichten werden.

Experimenteller Teil

1. Ausgangsmaterialien

2,6-Dimethyl-o-chinolacetat (XII): Diese Verbindung war bereits von *Cavill* und Mitarbeitern[11] durch Oxydation von 2,6-Dimethylphenol neben dem entsprechenden Diphenochinon erhalten worden. Die von *Cavill* angegebene Darstellungsweise ließ sich durch Anwendung der sogenannten „Pastenmethode"[12] verbessern: Das in wenig Chloroform gelöste Phenol läßt man zu einem Brei von Bleitetraacetat und Chloroform zutropfen, wobei darauf zu achten ist, daß die Temperatur nicht über 30° ansteigt. Nach Beendigung des Phenolzusatzes läßt man das Gemisch noch 30 Min. stehen und prüft dann mit Jodkali-Stärkepapier auf Überschuß von Oxydationsmittel. Nach dem Absaugen eventuell ausgefallener Bleisalze schüttelt man die Chloroformlösung mit Wasser aus und zentrifugiert das ausgefallene PbO_2 ab. Nach dem Trocknen der Lösung und Abdestillieren des Lösungsmittels wird der Rückstand bei 0,01 Torr destilliert. Das Chinolacetat, das teilweise schon in der Vorlage kristallisiert, wird aus Äther bei — 80° umkristallisiert. Der Schmp. (36°) entspricht den Angaben *Cavills*. Ausb. 60% d. Th.

$C_{10}H_{12}O_3$. Ber. C 66,7 H 6,7. Gef. C 67,2, H 6,9.

2,3,5-Trimethyl-o-chinolacetat (VIIIb): Die Darstellung erfolgte durch Oxydation von 2,3,5-Trimethylphenol nach der Pastenmethode, wie oben

[11] *G. W. K. Cavill, E. R. Cole, P. T. Gilham* und *D. J. McHugh*, J. Chem. Soc. [London] **1954**, 2785.

[12] *W. Metlesics, E. Schinzel, H. Vilcsek* und *F. Wessely*, Mh. Chem. **88**, 1069 (1957).

angegeben. Nach dem Umkristallisieren erhielten wir gelblichweiße Kristalle vom Schmp. 74°, Ausb. 35% d. Th.

$C_{11}H_{14}O_3$. Ber. C 68,0, H 7,3. Gef. C 67,3, H 7,3.

2. Laugeeinwirkung auf o-Chinolacetate

Sie erfolgte im Prinzip wie früher[7] beschrieben: Eine dem zu verseifenden Chinolacetat äquivalente Menge n/10-NaOH befreit man durch Hindurchleiten von Stickstoff (2 Stdn.) vom gelösten Sauerstoff, tropft hierauf unter kräftigem Rühren bei Zimmertemp. eine alkohol. Lösung des Chinolacetats innerhalb 10—15 Min. zu und rührt das Gemisch durch weitere 15 Min. unter fortgesetztem Durchleiten von N_2. Die gewöhnlich stark gefärbte Lösung wird sofort mit Äther mehrmals ausgeschüttelt und der Ätherextrakt, wie unten angegeben, weiter aufgearbeitet.

a) Auf *2,4,6-Trimethyl-o-chinolacetat* (IIIb). Die Ätherlösung wurde getrocknet und der Äther am Wasserbad abdestilliert. Das beim Einengen ausgefallene dimere Chinol (XI) saugten wir ab und destillierten den Rückstand im Widmerkölbchen im Wasserstrahlvakuum. Die Fraktion von 96—100° wurde getrennt aufgefangen und kristallisierte beim Anreiben unter Kühlung. Durch Umkristallisieren aus Petroläther erhielten wir Kristalle vom Schmp. 42° (VIIIa). Ausb. 30% d. Th.

b) Auf *2,3,5-Trimethyl-o-chinolacetat* (VIIIb): Die Ätherlösung wurde getrocknet und der Äther am Wasserbad abdestilliert. Den Rückstand destillierten wir im Widmerkölbchen im Wasserstrahlvakuum. Die Fraktion von 96—100° kristallisierte beim Anreiben unter Kühlung. Durch Umkristallisieren aus Petroläther erhielten wir Kristalle vom Schmp. 39°. IR-spektroskopische Untersuchung ergab, daß es sich hiebei um 2,3,5-Trimethyl-o-chinol (VIIIa) handelte. Der Mischschmp. mit einem aus 2,4,6-Trimethyl-o-chinolacetat erhaltenen Produkt zeigte keine Depression.

c) Auf *2,6-Dimethyl-o-chinolacetat:* Aus der von der Laugeneinwirkung anfallenden Ätherlösung kristallisierte beim Einengen das dimere Chinol (XIV) aus. Die weißen Kristalle schmolzen nach dem Waschen mit Äther bei 196°. Ausb. 65% d. Th.

$C_{16}H_{20}O_4$. Ber. C 69,5, H 7,3. Gef. C 68,8, H 7,4.

d) Auf *2,3-Dimethyl-o-chinolacetat:* Die Aufarbeitung erfolgte wie bei 2,6-Dimethyl-o-chinolacetat angegeben. Die erhaltenen Kristalle schmolzen bei 196° und ergaben mit XIV keine Schmp.-Depression. Desgleichen waren die IR-Spektren identisch.

$C_{16}H_{20}O_4$. Ber. C 69,5, H 7,3. Gef. C 68,9, H 7,2.

3. Thermische Depolymerisation der dimeren Chinole

Retrodienzerfall von XI: Das dimere Chinol XI wurde langsam im Wasserstrahlvakuum durch einen 20 cm langen Ofen mit der Temperatur von ca. 200° destilliert. Das Destillat enthielt etwas gelbliches Öl neben viel unzersetztem XI. Beim Behandeln des Destillates mit wenig Äther ging das gelbe Öl in Lösung, während XI ungelöst zurückblieb und neuerdings zur Depolymerisation eingesetzt wurde. Die gesammelten Ätherextrakte destillierten wir im Kugelrohr und erhielten nach dem Umkristallisieren gelbe Kristalle, deren Schmp. mit VIIIa keine Depression zeigte. Durch 3stdg. Erwärmen auf 130° unter Stickstoff konnte VIIIa wieder in XI übergeführt werden.

Retrodienzerfall von XIV: Die Depolymerisation erfolgte wie oben angegeben, jedoch bei einer Ofentemperatur von 280°. Das erhaltene gelbe Öl ließ sich im Wasserstrahlvakuum im Kugelrohr (70—75° Badtemp.) destillieren. IR-spektroskopische Untersuchungen des Destillates ergaben, daß es sich hiebei um reines 2,3-Dimethyl-o-chinol (XV) handelte.

4. Acetylierung der o-Chinole

2,3,5-Trimethyl-o-chinol (VIIIa)

a) Mit *Keten:* 450 mg Chinol lösten wir in 30 ml absol. Benzol, leiteten durch die Lösung während 1 Stde. einen Strom von Keten und destillierten hierauf das Lösungsmittel ab. Der Rückstand ergab, im Kugelrohr bei 0,03 Torr destilliert, ein gelbliches Öl, das beim Anreiben kristallisierte. Nach dem Umkristallisieren aus einem Äther-Petroläthergemisch erhielten wir gelbliche Kristalle (430 mg), deren Schmp. im Gemisch mit 2,3,5-Trimethyl-o-chinolacetat (VIIIb) keine Depression zeigte.

b) Mit *Essigsäureanhydrid* und *Pyridin:* 250 mg Chinol lösten wir in 5 ml Essigsäureanhydrid und gaben 0,5 ml absol. Pyridin zu. Nach 24stdg. Stehen bei Raumtemp. wurde das überschüssige Acetylierungsmittel im Wasserstrahlvakuum abdestilliert. Den Rückstand destillierten wir im Kugelrohr bei 0,03 Torr und erhielten ein gelbliches Öl, das beim Anreiben kristallisierte. Nach dem Umlösen aus einem Äther-Petroläther-Gemisch erhielten wir gelbliche Kristalle, deren Schmp. im Gemisch mit 2,3,5-Trimethyl-o-chinolacetat (VIIIb) keine Depression zeigte. Ausb. 78% d. Th.

2,3-Dimethyl-o-chinol (XV)

100 mg Chinol wurden in 20 ml absol. Benzol gelöst und wie oben angegeben weiter behandelt. Bei der Kugelrohrdestillation erhielten wir Kristalle, die nach dem Umlösen aus einem Äther-Petroläther-Gemisch mit auf anderem Wege hergestellten 2,3-Dimethyl-o-chinolacetat[13] keine Schmp.-Depression zeigten.

5. Reduktion von 2,3,5-Trimethyl-o-chinol

Das Chinol reduzierten wir mit Zink und Schwefelsäure bei Zimmertemp. und trennten das gebildete Phenol durch Wasserdampfdestillation ab. Nach dem Umlösen aus Petroläther erhielten wir farblose Kristalle, deren Schmp. im Gemisch mit 2,3,5-Trimethylphenol keine Depression zeigte. Im rohen Reduktionsprodukt konnte IR-spektroskopisch kein Mesitol gefunden werden.

6. Dienon-Phenol-Umlagerungen

Die Umlagerungen führten wir in der unter Fußn. 3 angegebenen Weise durch Eintragen der Chinolverbindung in ein Gemisch von Acetanhydrid bzw. Diacetylsulfid und BF_3 und entsprechendes Aufarbeiten durch. Die papierchromatographischen Untersuchungen erfolgten ebenfalls wie unter Fußn. 3 angegeben.

Umlagerung von 2,3,5-Trimethyl-o-chinolacetat mit Acetanhydrid

Bei der Aufarbeitung konnten wir in praktisch quantitativer Ausbeute Trimethylhydrochinon-diacetat isolieren (Schmp. und Mischschmp. 110°).

[13] *F. Wessely, J. Kotlan* und *W. Metlesics*, Mh. Chem. **85**, 69 (1954).

Nach dem Verseifen konnten papierchromatographisch keine Nebenprodukte nachgewiesen werden.

Umlagerung von 2,3,5-Trimethyl-o-chinol mit Acetanhydrid

Nach dem Aufarbeiten erhielten wir in 85% Ausb. ein Phenol, das bei 170—171° schmolz und dessen Acetat einen Schmp. von 110—111° zeigte. Der Mischschmp. mit einem durch Reduktion mit $Na_2S_2O_4$ aus Trimethylchinon erhaltenen Trimethylhydrochinon zeigte keine Depression. Das Papierchromatogramm der Mutterlauge zeigte noch zwei weitere Flecken, die nach dem R_F-Wert und der Farbreaktion Mesorcin und dem Phenol $C_{18}H_{22}O_3$[2] zukommen.

Umlagerung von 2,3,5-Trimethyl-o-chinol mit Diacetylsulfid

Nach der entsprechenden Aufarbeitung erhielten wir 4-Hydroxy-2,3,6-trimethyl-thiophenol (XVI), das bei 92° bis auf wenige Kristalle (im polarisierten Licht sichtbar) durchschmolz, bei etwa 120° wieder gänzlich erstarrt war und bei 165° endgültig schmolz. Dieses Verhalten dürfte auf Oxydation zurückzuführen sein, da die Substanz in der *Fischer*küvette unter N_2 bei 92° schmolz, ohne wieder zu erstarren.

$C_9H_{12}OS$. Ber. C 64,3, H 7,2, S 19,0.
Gef. C 65,2, H 7,2, S 17,2.

Das Papierchromatogramm zeigte außerdem noch Flecken, die Trimethylhydrochinon und Mesorcin zuzuschreiben sind.

XVI acetylierten wir mit Acetanhydrid und Pyridin. Die so erhaltenen weißen Kristalle (Schmp. 60—61°) wurden mit der etwa 10fachen Menge Raney-Ni in siedendem Alkohol entschwefelt und hierauf mit methanol. Schwefelsäure[3] verseift. Das so erhaltene Phenol schmolz bei 96° und zeigte im Gemisch mit 2,3,5-Trimethylphenol keine Schmp.-Depression.

Umlagerung des 2,3-Dimethyl-o-chinols mit Acetanhydrid

Nach der entsprechenden Aufarbeitung konnte als Hauptprodukt 2,3-Dimethylhydrochinon isoliert und durch Mischschmp. identifiziert werden. In den Mutterlaugen konnte papierchromatographisch noch 2,4-Dimethylresorcin und 2,3-Dimethylbrenzcatechin nachgewiesen werden.

Umlagerung des Naphtochinols Ia und seines Acetats Ib mit Acetanhydrid

In beiden Fällen wurde in etwa 90% Ausb. ein bei 87° schmelzendes Produkt erhalten, dem wir die Konstitution II zuschreiben.

$C_{15}H_{14}O_2$. Ber. C 69,8, H 5,5. Gef. C 69,7, H 5,5.

Die Analysen führte Herr Doz. Dr. *G. Kainz* im Mikrolabor des II. Chemischen Universitätsinstituts aus.

Die IR-Spektren wurden von Herrn Dr. *J. Derkosch* und Herrn *W. Kaltenegger* auf einem IR-Spektrophotometer (Perkin-Elmer Modell 21) aufgenommen und interpretiert.

Die Phase Ti_2O

Von

H. Nowotny und **Elisabeth Dimakopoulou**

Aus dem I. Chemischen Institut der Universität Wien

(Eingegangen am 22. Juli 1959)

Auf Grund der im α-Bereich: Ti—$TiO_{0,5}$ auftretenden Überstrukturlinie (0003) wird die Existenz der Ordnungsphase Ti_2O bestätigt.

Vor einiger Zeit erschien eine Arbeit von *S. Andersson, B. Collén, K. Kuylenstierna* und *A. Magnéli*[1] über Untersuchungen im System: Titan—Sauerstoff. Darin wird die Existenz eines Ti_2O mit dem Charakter einer Ordnungsphase im schon früher beobachteten und röntgenographisch mehrfach studierten α-Bereich: Ti—$TiO_{0,5}$ nachgewiesen. Dies veranlaßt uns, über einige orientierende Versuche aus dem Jahre 1955 zu berichten, die auf Anregung von *K. K. Kelley*[2] im Anschluß an dessen thermochemische Messungen im α-Gebiet durchgeführt wurden. Der dabei erhaltene, nicht der Erwartung entsprechende Verlauf der Bildungswärmen in Abhängigkeit von der Sauerstoff-Konzentration legte nämlich die Vermutung nahe, daß dies durch die mögliche Ausbildung einer Überstruktur bedingt sein könnte. Tatsächlich führt die von *P. Ehrlich*[3] vorgeschlagene Struktur bei voller Besetzung der oktaedrischen Lücken zu einer Anti-NiAs-Struktur. In diesem Falle kann sich zwanglos bei Ti_2O_{2-x} ($x = 1$), also nahe der Grenze des α-Bereiches, eine Anti-CdJ_2-Struktur ausbilden.

Um diese seinerzeit offene Frage zu entscheiden, wurden vom verwendeten Jodtitan sowie von Legierungen mit 2 und 10 Gew.% Sauer-

[1] *S. Andersson, B. Collén, K. Kuylenstierna* und *A. Magnéli*, Acta Chem. Scand. **11**, 1641 (1957).

[2] Herrn Dr. *K. K. Kelley*, Superintendant im U. S. Department of the Interior, Bureau of Mines, Berkeley (Cal.), sei an dieser Stelle für seinen wesentlichen Anteil an dieser Arbeit bestens gedankt.

[3] *P. Ehrlich*, Z. anorg. allg. Chem. **247**, 53 (1941).

stoff Pulveraufnahmen hergestellt[4]. Die sauerstoffhaltigen Proben waren durch Zusammenschmelzen von Jodtitan mit der entsprechenden Menge von TiO_2 (Rutil) gewonnen. Die ermittelten Gitterkonstanten stimmen jeweils mit den von *F. W. Rostocker*[5] gemessenen gut überein[6].

Ein Vergleich des Röntgenogramms (Cu —K-Strahlung) der Probe mit 2 Gew.% Sauerstoff mit jenem von Jodtitan ergab die merkwürdige Feststellung, daß die Reflexe: (0001), (1012), (1013), (1014), (10$\bar{1}$5) und (1124) jeweils merklich stärker als im reinen Titan sind. Dies hängt aber keinesfalls mit dem Streuvermögen des eingebauten Sauerstoffs zusammen. Obwohl die Linien nicht gleich scharf sind, ist eine Wechselstruktur in Richtung der *c*-Achse auszuschließen, weil gerade die Reflexe mit h-k ($\equiv$ mod 3) und geradem l besonders schwach und eher diffus sind. Dagegen ist ein Habituseffekt, parallel zur Basis (0001) wahrscheinlich. Es soll bemerkt werden, daß die Aufnahmen von Jodtitan und der Probe mit 2 Gew.% Sauerstoff keine Dublett-Aufspaltung der letzten Linien aufwiesen, wohl aber jene der sauerstoffreichen Legierung mit 10 Gew.%. Im Röntgenogramm der Probe mit 10 Gew.% Sauerstoff wurde eine zusätzliche Linie gefunden, der entsprechend einer Sauerstoff-Besetzung in (1/3 2/3 1/4) der Index (0003) zugeordnet wurde. Diese Interferenz ist zwar noch etwas schwächer als (2020), jedoch zweifelsfrei beobachtbar. Die (0003)-Interferenz läßt sich selbst an Aufnahmen mit Cr—K-Strahlung trotz der sehr starken Untergrundstreuung beobachten[7]. Dieser Befund steht somit voll im Einklang mit der Beobachtung der schwedischen Autoren[1]. Die Intensitätsberechnung gemäß einer Ordnung nach 1/3 2/3 1/4 war jedoch weniger befriedigend als jene für statistische Verteilung über 1/3 2/3 1/4 und 1/3 2/3 3/4. Für den schwachen (0003)-Reflex genügt ein ganz geringer Überschuß der Besetzung einer dieser Lagen. Allerdings zieht ein Einbau des Sauerstoffs auf (1/3 2/3 1/4) allein eine Verschiebung der Ti-Bausteine in Richtung der *c*-Achse nach sich, welche Annahme auch *S. Andersson* und Mitarbeiter treffen und eine genaue Strukturbestimmung in Aussicht stellen. Interessant ist der Verlauf der Gitterkonstanten nach *S. Andersson* und Mitarbeitern, weil sich — wie schon erwähnt — die Ordnungsphase in einer starken Zunahme des Verhältnisses c/a von $TiO_{0,3}$ an bemerkbar macht. Der anomale Gang

[4] Frau *Ruban*, University of California, Department of Chemistry, danken wir für die Herstellung der Aufnahmen.

[5] *F. W. Rostocker*, J. Met. **4**, 981 (1952).

[6] Dissertation *Elisabeth Dimakopoulou*, Universität Wien, 1958.

[7] Anzeichen einer (0001)-Interferenz waren ebenfalls vorhanden, doch trat sie noch schwächer auf als andere offensichtliche Verunreinigungslinien, von welchen manche bereits im Diagramm des Jodtitans zu sehen waren. Eine auf Grund solcher sehr schwacher Interferenzen zunächst vermutete Überstruktur nach DO 19 (oder eine dazu verwandte) wurde jedoch wegen des Substitutionscharakters wieder verworfen.

der Gitterkonstanten im Bereich zwischen 20—25 At% Sauerstoff wurde bereits früher, auch von *Rostocker* festgestellt, aber offensichtlich nicht näher beachtet.

Bemerkenswert ist, daß bei einer kompletten Auffüllung der Lücken eine fiktive hexagonale TiO-Struktur entstehen würde. Diese ist nun mit der kubischen TiO-Phase (NaCl-Typ) homöotekt. Extrapoliert man die Parameterwerte auf ein solches hexagonales TiO, so ergibt sich ein Volumen, das ziemlich genau der Hälfte des Volumens des kubischen TiO (76 $Å^3$) entspricht. Man kann annehmen, daß der Bindungszustand im sauerstoffreichen α-Bereich jenem vom TiO ähnlich ist.

Über die Umsetzung von o-Benzochinol-acetaten mit Aminen

Von

F. Langer, E. Zbiral und **F. Wessely**

Aus dem II. Chemischen Institut der Universität Wien

(Eingegangen am 9. Juli 1959)

o-Benzochinolacetate reagieren mit den verschiedensten primären und sekundären aliphatischen sowie aromatischen Aminen mit einigen Ausnahmen sehr leicht unter Bildung entsprechender N-substituierter meta-Amino-phenole. Diese Möglichkeit erhöht die Bedeutung der o-Benzochinolacetate als Ausgangsstoffe für Synthesen sonst schwer zugänglicher Stoffe.

In der Reihe der Arbeiten[1], in denen über die Addition von Reagentien des Typs H-A an o-Benzochinol-acetate und die dabei entstehenden m-substituierten Phenolderivate berichtet wurde, sind die Amine auf ihre Reaktionsfähigkeit gegenüber dieser Körperklasse noch nicht untersucht worden. Prinzipiell waren aber ein ähnlicher Reaktionsweg und analoge Reaktionsprodukte zu erwarten. Formal ähnliche, unseren Umsetzungen entsprechende Reaktionen wurden in neuerer Zeit von *R. Adams* durchgeführt[2]. Wir erhielten im wesentlichen die erwarteten N-substituierten m-Aminophenole. Im Hinblick auf das breite Spektrum von

[1] *F. Wessely, L. Holzer* und *H. Vilcsek*, Mh. Chem. **83**, 1254 (1952); *F. Wessely* und *J. Kotlan*, Mh. Chem. **84**, 124 (1953); *F. Wessely, L. Holzer* und *H. Vilcsek*, Mh. Chem. **84**, 655 (1953); *O. Polansky, E. Schinzel* und *F. Wessely*, Mh. Chem. **87**, 24 (1956); *F. Wessely* und *E. Zbiral*, Ann. Chem. **605**, 98 (1957); *J. Kotlan* und *F. Wessely*, Mh. Chem. **88**, 118 (1957); *F. Langer* und *F. Wessely*, Mh. Chem. **88**, 298 (1957); *F. Langer, F. Wessely, W. Specht* und *P. Klezl*, Mh. Chem. **89**, 239 (1958).

[2] *R. Adams* und *R. A. Wankel*, J. amer. chem. Soc. **73**, 131 (1951); *R. Adams* und *K. A. Schowalter*, J. amer. chem. Soc. **74**, 2597 (1952); *R. Adams* und *B. H. Braun*, J. amer. chem. Soc. **74**, 5869 (1952); *R. Adams, B. H. Braun* und *S. H. Pomerantz*, J. amer. chem. Soc. **75**, 4642 (1953); **76**, 702 (1954).

Aminen, die umgesetzt wurden, dürfte dieser Methode ein präparativer Wert zukommen, da viele der dargestellten Verbindungen, wenn überhaupt, so nur schwer darstellbar sind und als Ausgangsmaterialien für Synthesen Verwendung finden können.

Unter den eingesetzten Aminen befanden sich NH_3, primäre und sekundäre Amine (offenkettig und cyclisch) sowie primäre aromatische Amine. In einigen Fällen wurde die postulierte Struktur eines N-substituierten m-Aminophenols durch eindeutige Vergleichssynthese sichergestellt[3], in anderen Fällen ließ sich die erwartete Konstitution durch die Brom-titration zur Ermittlung der freien o- und p-Stellen erhärten[4]. Für die Produkte, bei denen die Substituentenstellung nicht durch eine der eben angegebenen Methoden bewiesen wurde, nehmen wir die analoge Konstitution eines N-substituierten m-Aminophenols an.

Grundsätzlich verfuhren wir bei den Umsetzungen nach zwei Arten:

Methode A: Das Amin wurde in Form der N-Lithium-verbindung zur Reaktion eingesetzt.

Methode B: Das Amin wurde in freier Form mit dem Chinolacetat zur Umsetzung gebracht.

Die aus den nachstehend angeführten Tabellen ersichtlichen Umsetzungen zeigen — der jeweils eingetretene Aminrest wird mit R bezeichnet —, daß in den meisten Fällen die Methode A das gleiche Ergebnis wie B liefert. Nur bei den Umsetzungen des 2-Methyl-o-benzochinolacetats waren größere Diskrepanzen hinsichtlich der Ausbeute der Reaktionsprodukte zu beobachten. Hier ist der Methode A der Vorzug zu geben.

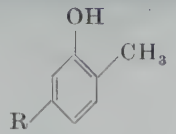
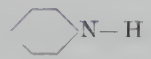
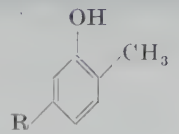
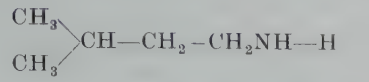
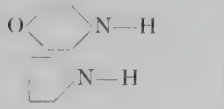
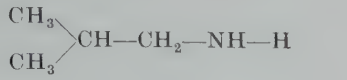
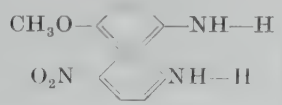
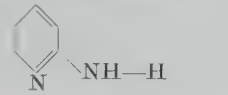
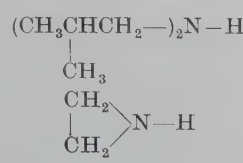
Unverständlicherweise liefert die Umsetzung mit NH_3 äußerst geringe Mengen an phenolischem Reaktionsprodukt.

Wie weiters aus Tab. 1 zu entnehmen ist, fällt auf, daß besonders bei der Umsetzung der offenkettigen sekundären Amine mit dem 2-Methyl-o-benzochinol-acetat nach der Methode A jeweils o-Kresol entsteht. Dies kann nur durch eine Reduktionswirkung seitens des Amins erklärt werden. Soweit die offenkettigen Amine untersucht wurden, dürfte hier ein deutlicher „Gang" im Reaktionsverlauf in Abhängigkeit von der Verzweigung und Kettenlänge der Alkylsubstituenten am Stickstoff vorliegen.

Experimenteller Teil

Zunächst soll hier die allgemeine Methodik beschrieben werden, nach der die o-Benzochinolacetate mit den Aminen bzw. ihren N-Li-Verbindungen umgesetzt wurden. Auf eventuelle Abweichungen von dieser Arbeitsweise wird im konkreten Fall eingegangen.

[3] Siehe dazu die entsprechenden Stellen des experimentellen Teils.
[4] *B. Smith*, Acta chem. scandin. **11**, 839 (1957).

NH_2-H			
	I, Meth. A (1%) Schmp. 159—161°[5]		VII, Meth. A (95%) Meth. B (65%) Schmp. 162°
$CH_3CH_2-CH_2CH_2-CH_2-NH-H$	II, Meth. A (44%) Schmp. 90—91° Bromtitr.: 2 freie o- und p- Stellen		VIII, Meth. B (67%) Schmp. 152°
	III, Meth. A (52%) Schmp. 93—95°	C_6H_5NH-H	IX, Meth. A (97%) Meth. B (3%) Schmp. 160°
$CH_3CH_2CH_2CH_2NH-H$	IV, Meth. A (50%) Meth. B (0%) Schmp. 93—94° Bromtitr.: 2 freie o- und p- Stellen		X, Meth. B (83%) Schmp. 127°
$H-NH-CH_2COOC_2H_5$	Meth. B, kein Reaktionsprodukt		XI, Meth. B (42%) Schmp. 100°
$H-NH-CH_2-CH_2-COOC_2H_5$	V, Meth. A (10%) Schmp. 98—99° Meth. B (0%)		XII, Meth. B (10%) Schmp. 139°
Di-n-octylamin	VI, Meth. A (25%) Schmp. 59—61° Bromtitr.: 2,1 freie o- und p-Stellen		XIII, Meth. B (35%) Schmp. des Pikrats 241—245° (Zers.) Bromtitr.: 1,97 freie o- und p-Stellen
	Meth. A 50% o-Kresol	$(C_6H_5)_2N-H$	Meth. A 20% o-Kresol
	Meth. A 20% o-Kresol	$(n\text{-}C_4H_9-)_2N-H$	XIV, Meth. A (20%) und 15% o-Kresol
	Nach Meth. A und B Verharzung	$(C_2H_5)_2N-H$	XV, Meth. B (60%) und 3—5% o-Kresol

[5] *E. Nölting* und *A. Collin*, Ber. dtsch. chem. Ges. **17**, 270 (1884).

Tabelle 2. Umsetzungsprodukte des 2,4-Dimethyl-o-benzochinol-acetats mit Aminen

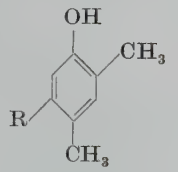
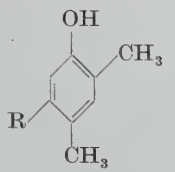
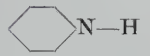
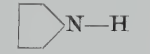
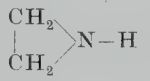
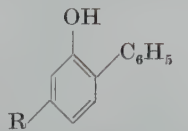
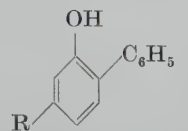
Amin R—H	phenol. Reaktionsprod. (Ausb.), allgem. Konstitut.	Amin R—H	phenol. Reaktionsprod. (Ausb.), allgem. Konstitut.
			
NH_2-H	XVI, Meth. A (1%) Meth. B (0%) Schmp. 158—160°[6]		XX, Meth. B (74%) Schmp. 128°
$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2NH-H$	XVII, Meth. A (50%) Meth. B (25%) Schmp. 61—63° Bromtitr.: 0,96 freie o- und p-Stellen		XXI, Meth. A und B (84%) Schmp. 145°
$H-NH-CH_2COOC_2H_5$	XVIII, Meth. B (50%) Schmp. 87—88°	$C_6H_5NH_2-H$	XXII, Meth. B (83%) Schmp. 95°
$H-NH-CH_2CH_2-COOC_2H_5$	XIX, Meth. B (57%) Schmp. 76—77° Bromtitr.: 1,06 freie o- und p-Stellen		Nach Meth. B Verharzung

Tabelle 3. Umsetzungsprodukte des 2-Phenyl-o-benzochinol-acetats mit Aminen

Amin R—H	phenol. Reaktionsprod. (Ausb.), allgem. Konstitut.	Amin R—H	phenol. Reaktionsprod. (Ausb.), allgem. Konstitut.
			
	XXIII, Meth. B (83%) Schmp. 177°	C_6H_5NH-H	XXIV, Meth. B (88%) Schmp. 107°

Methode A

Das Amin wurde in absol. Tetrahydrofuran (THF) gelöst und von einer äther. Phenyl-Li-lösung soviel zugegeben, daß von dem im Überschuß angewandten Amin 2 Mol der Lithium-verbindung pro Mol Chinolacetat entstehen konnten. Zu diesem heterogenen Gemisch, das auf $-60°$ gekühlt wurde, gaben wir eine ebenso tief vorgekühlte Lösung des Chinolacetats in THF in einem Guß dazu. Dann wurde aus der Kältemischung genommen. Den Eintritt der Reaktion, meist zwischen -30 bis $-40°$, konnte man meistens an einer deutlichen Veränderung der Farbe nach violett hin erkennen. Man ließ 5 Min. bei dieser Temperatur stehen, taute schließlich auf Zimmertemp. auf und überließ das Reaktionsgemisch dann 2 Stdn. sich selbst. Dann wurde mit Eisessig bis zur sauren Reaktion versetzt, Wasser hinzugefügt und mit Äther mehrere Male ausgeschüttelt. Aus der so erhaltenen Ätherlösung wurde auf die übliche Weise durch Destillation bei 0,1 Torr das Reaktionsprodukt gewonnen. Das Umkristallisieren erfolgte in den meisten Fällen aus Benzol-Petroläther. Die für die Reaktion eingesetzten Substanzmengen sind nur manchmal angegeben worden. In allen übrigen Fällen wurden ähnliche Mengenverhältnisse eingehalten.

Methode B

Die freie Base wurde fast immer ohne Zusatz eines Lösungsmittels in der zwei- bis vierfachen Menge mit dem o-Benzochinolacetat zusammengebracht und auf dem siedenden Wasserbad 0,5 bis 4 Stdn. belassen. In manchen Fällen setzte die Reaktion gleich zu Beginn unter stürmischen Aufsieden ein. In allen Fällen trat eine deutliche Braunverfärbung des Reaktionsgemisches ein. Danach versetzte man mit H_2O und gleichzeitig mit 10proz. NaOH, filtrierte von ungelösten Rückständen ab und fällte das phenolische Reaktionsprodukt durch Einleiten von CO_2 wieder aus. Nach dem Abtrennen mit Äther wurde jeweils der gewonnene Rückstand im Kugelrohr bei 0,1 Torr destilliert. Das Umkristallisieren erfolgte in den meisten Fällen aus Benzol-Petroläther. Wurde hingegen ein anderes Lösungsmittel zum Umkristallisieren verwendet, so wird darauf gesondert hingewiesen.

Allgemeines über die Durchführung der Bromtitration zur Ermittlung der freien o- und p-Stellen[4].

Man löste ca. 50 mg der Probe in 10 ml Eisessig auf, fügte 2,5 ml konz. HCl und 0,4 ml gesätt. KBr-Lösung hinzu. Das angegebene Gemisch versetzte man mit 10—15 ml n/10-$KBrO_3$-Lösung und überließ die Lösung 10 Minuten sich selbst. Die Ermittlung des Bromverbrauches erfolgte jodometrisch. In allen Fällen, in denen ein sekundärer Stickstoff vorlag, war der für eine maßanalytische Methode notwendige rasche und eindeutige Umschlag zu erkennen. Ein solcher war aber nicht bei den Substanzen, die einen tertiären Stickstoff enthielten, zu erhalten. Daher war für letztere Fälle eine Erhärtung der angegebenen Konstitution auf diesem Wege nicht möglich. Die gewonnenen Werte finden sich jeweils in den Tabellen.

Umsetzungen mit dem 2-Methyl-o-benzochinol-acetat

I.* 0,2 g Li wurden in 50 ml flüss. NH_3 eingetragen und etwas $Fe(NO_3)_3$ zur Beschleunigung der Amidbildung zugegeben. Danach wurde das 2-Methyl-o-benzochinol-acetat (1,7 g, d. i. 10 mMol), gelöst in 10 ml absol. Äther,

* Formelnummer des phenol. Reaktionsprodukts (s. Tabellen!).

zugefügt. Nach 16 Stdn. Stehzeit war das NH_3 abgedampft, und es wurde wie üblich aufgearbeitet. Bei der Destillation im Kugelrohr sublimierten zwischen 130—160° derbe weiße Nadeln. Ausb. 15 mg (1% d. Th.). Schmp. 159—161° (2-Methyl-5-amino-phenol). Diese Substanz ist bereits sehr früh in der Literatur beschrieben [5].

II. Nach Meth. A erhielt man als unmittelbares Reaktionsprodukt ein zähflüssiges Öl, das zwischen 130—160° überging und fast zur Gänze kristallisierte. Ausb. 44%. 2-Methyl-5-isoamylamino-phenol. Schmp. 90—91°.

$C_{12}H_{19}NO$. Ber. C 74,91, H 9,87, N 7,25.
Gef. C 74,57, H 9,91, N 7,38.

III. Nach Meth. A erhielten wir nach der oben angegebenen Aufarbeitungsweise ein zähflüssiges, braun verfärbtes Öl bei einer Badtemp. von 160—190°, das fast zur Gänze kristallisierte. Nach dem Umlösen lag der Schmp. bei 93—95°. Ausb. 52% d. Th. 2-Methyl-5-n-amylamino-phenol:

$C_{12}H_{19}NO$. Ber. N 7,25. Gef. N 7,35.

IV. Nach Meth. A wurden 0,4 g (2,5 mMol) 2-Methyl-o-benzochinol-acetat, gelöst in 3 ml absol. THF mit der Li-Verbindung des Isobutylamins, die durch Zugabe von 5 ml 0,5 n-C_6H_5Li-Lösung gewonnen wurde, vereinigt. Man erhielt ein stark braun verfärbtes Reaktionsprodukt, das bei 140—160° Badtemp. destillierte. Ausb. 210 mg (50% d. Th.). Schmp. des 2-Methyl-5-isobutylamino-phenols: 93—94°.

$C_{11}H_{17}NO$. Ber. C 74,24, H 9,56, N 7,81.
Gef. C 73,70, H 9,86, N 7,70.

V. Nach Meth. A eingesetzte Mengen: 20 mMol Glycinäthylester, 18 mMol einer äther. Phenyllithium-lösung und 10 mMol 2-Methyl-o-benzochinol-acetat. Bei dieser Reaktion trat starke Verharzung ein. Auch die Destillation verlief unter teilweiser Zersetzung. Als erste Fraktion isolierten wir ein wenig Diphenyl (dieses verdankt seine Entstehung der Darstellung der Phenyllithium-lösung). Das eigentliche Reaktionsprodukt ging bei 150—160° über. Nach dem Umlösen zeigte der N-[(3-Hydroxy-4-methyl-phenyl)]-glycinäthylester den Schmp. 98—99°. Ausb. 10% d. Th.

$C_{11}H_{15}NO_3$. Ber. C 62,78, H 7,20, N 6,69.
Gef. C 63,14, H 7,23, N 6,88.

Nach Meth. B wurde der Glycinäthylester nicht in freier Form, wie die anderen Amine, eingesetzt, sondern in absol. THF gelöst, um der sehr rasch eintretenden Bildung des Diketopiperazins entgegenzuwirken. Trotzdem konnte man hier fast das gesamte eingesetzte 2-Methyl-o-benzochinol-acetat wieder zurückgewinnen.

VI. Meth. A: Eingesetzte Mengen: 10 mMol 2-Methyl-o-benzochinol-acetat, 20 mMol β-Alaninäthylester und 20 mMol einer äther. Phenyllithium-lösung. Nach 12 Stdn. Reaktionszeit wurde mit 2 ml Eisessig umgesetzt und 25 ml H_2O zugefügt. Nach mehrmaligem Ausschütteln mit Äther wurde wie üblich aufgearbeitet. Bei 90—100° Badtemp. ging zunächst etwas Diphenyl über, bei 180—200° folgte das erwartete Reaktionsprodukt unter teilweiser Zers. als gelbes, zähflüssiges Öl. Nach dem Umlösen aus C_2H_5OH/H_2O konnte die Substanz nochmals, ohne Zersetzungserscheinungen, destilliert werden. Das weitgehend kristallisierende Destillat wurde danach aus

Benzol-Petroläther umkristallisiert. Weiße Nadeln des N-[(3-Hydroxy-4-methyl)-phenyl]-β-alaninäthylesters. Schmp. 59—61°; Ausb. 25% d. Th.

$C_{12}H_{17}NO_3$. Ber. N 6,27. Gef. N 6,45.

VII. Nach Meth. B lag die Ausbeute bei 65%, nach Meth. A bei 95%. Schmp. des N-[(3-Hydroxy-4-methyl)-phenyl]-piperidins: 162—163°.

$C_{12}H_{17}NO$. Ber. C 75,35, H 8,96, N 7,32.
Gef. C 75,43, H 9,06, N 7,28.

VII konnte auf folgendem eindeutigem Weg[7] dargestellt werden: 5 mMol $Br(CH_2)_5Br$ und 15 mMol 3-Methoxy-4-methylanilin[8] wurden langsam auf 100° erwärmt. Nach 10 Min. begann die Abscheidung eines Niederschlages, nach 30 Min. war das grünlich verfärbte Reaktionsgemisch zum großen Teil erstarrt und wurde noch 3 Stdn. auf 120—125° erhitzt. Anschließend setzten wir 20 ml wäßriger HBr (d = 1.38) zu und ließen 3 Stdn. unter Rückfluß kochen, dampften zur Trockene ein und nahmen in n-NaOH auf. Geringe Mengen ungelösten Materials wurden abfiltriert, die alkalische Lösung mit CO_2 gesättigt und mit Benzol ausgeschüttelt. Aus dem Extraktionsrückstand entfernten wir durch Sublimation die Hauptmenge des 3-Hydroxy-4-methyl-anilins und lösten aus Benzol-Äthanol unter Zusatz von Tierkohle um. Die so gewonnenen Kristalle waren nach der Mischschmelzpunktsprobe mit Verbindung VII identisch. Ausb. 31,4% d. Th., bezogen auf eingesetztes $Br(CH_2)_5Br$.

VIII. Die Umsetzung erfolgte hier nach Meth. B. Das erhaltene Reaktionsprodukt wurde aus verd. Äthanol umkristallisiert. Ausb. 65% d. Th.; Schmp. des N-[(3-Hydroxy-4-methyl)-phenyl]-morpholins: 152°.

$C_{11}H_{15}NO_2$. Ber. C 68,37, H 7,82, N 7,25.
Gef. C 68,23, H 7,80, N 7,25.

IX. Nach Meth. A konnten hier 97% des erwarteten Reaktionsproduktes gewonnen werden, während nach Meth. B nur 3% isolierbar waren. Führte man hingegen die Reaktion mit Pyrrolidin in absol. THF durch (1,5 g Pyrrolidin ad 25 ml THF + 0,83 g 2-Methyl-o-benzochinol-acetat), so konnten nach 1 Stde. Rückflußkochen 22% des N-[(3-Hydroxy-4-methyl)-phenyl]-pyrrolidins gewonnen werden.

$C_{11}H_{15}NO$. Ber. C 74,54, H 8,53, N 7,90.
Gef. C 74,67, H 8,67, N 8,02.

X. Meth. B; bei der Aufarbeitung wurde zuerst das Anilin bei 12 mm entfernt und der Rückstand bei 0,1 Torr und einer Badtemp. von 135—140° destilliert. Das erhaltene 3-Hydroxy-4-methyl-diphenylamin zeigte nach dem Umlösen den Schmp. 126—127°.

$C_{13}H_{13}NO$. Ber. C 78,36, H 6,58, N 7,03.
Gef. C 78,53, H 6,46, N 6,99.

Zum Vergleich wurde X auf folgendem Wege dargestellt[9]: je 3 mMol

---

[7] Vgl. z. B.: *A. H. Sommers* und *S. E. Aaland*, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 5280 (1953); *M. Scholtz* und *E. Wassermann*, Ber. dtsch. chem. Ges. **40**, 852 (1907); *J. v. Braun*, ibid. **37**, 3210 (1904).

[8] *F. Ullmann* und *R. Fitzenkam*, Ber. dtsch. chem. Ges. **38**, 3787 (1905).

[9] Vgl. D. R. P. 46869; Friedl. Fortschr. Theerfarbenfabr. **2**, 12 (1891).

Anilinchlorhydrat und 3-Methoxy-4-methyl-anilin[8] beließen wir in einem Bombenrohr 8 Stdn. bei 210—215°. Danach nahmen wir mit Wasser auf, machten mit Na_2CO_3 alkalisch und schüttelten mehrmals mit Äther aus. Die vereinigten Extrakte hinterließen nach Entfernung des Lösungsmittels ein Amingemisch, aus dem durch Destillation bei 145—160° und 0,1 Torr das rohe 3-Methoxy-4-methyl-diphenylamin abgetrennt werden konnte. Diese Fraktion wurde einmal aus Petroläther-Äther umgelöst (Schmp. 120—125°, Ausb. 21%) und ohne weitere Reinigung mit einem Gemisch von 3 ml HBr ($d = 1{,}38$) und 2 ml Eisessig 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Das nach dem Abkühlen mit einem Überschuß an 25proz. NaOH versetzte Reaktionsgemisch wurde filtriert, mit CO_2 gesättigt und mehrmals ausgeäthert. Den Extraktionsrückstand destillierten wir bei 0,1 Torr. Zwischen 160—170° fiel in 97% Ausbeute ein kristallin erstarrendes Öl an. Die nach dem Umlösen erhaltenen Kristalle zeigten im Gemisch mit X keine Depression.

XI. Meth. B: Nach dem Abkühlen trug man das Reaktionsgemisch in 30 ml 10proz. NaOH ein und schüttelte mit Äther aus. Die wäßrige Phase neutralisierten wir mit verd. HCl und extrahierten mit Äther. Der Extraktionsrückstand gab bei einer Badtemp. von 180—190° ein zähes, langsam kristallisierendes Öl in 42% Ausb. Schmp. des 3-Hydroxy-4′-methoxy-4-methyl-diphenylamins: 99—101° (aus Tetrachlorkohlenstoff). Umwandlungsp. 93—94°.

$C_{14}H_{15}NO_2$. Ber. C 73,34, H 6,59, N 6,11.
Gef. C 73,29, H 6,45, N 5,63.

XII. Meth. B: Nach 3 Stdn. Reaktionszeit verrührte man das dunkelbraune Reaktionsgemisch mit Alkohol, ließ über Nacht stehen, wobei die Hauptmenge des nicht umgesetzten p-Nitroanilins auskristallisierte. Nach Abtrennung desselben wurde das Filtrat eingedampft, der Rückstand mit 20 ml n-NaOH versetzt und einmal mit Äther ausgeschüttelt. Die wäßrige Phase sättigten wir mit CO_2 und schüttelten mit Äther aus. Nach der üblichen Aufarbeitung erhielten wir nach dem Umlösen aus Benzol unter gleichzeitiger Reinigung mit Aktivkohle rote, durchsichtige Blättchen des 3-Hydroxy-4-methyl-4′-nitrodiphenylamins vom Schmp. 138—139,5°. Ausb. 10% d. Th.

$C_{13}H_{12}N_2O_3$. Ber. C 63,92, H 4,95, N 11,47.
Gef. C 64,03, H 4,83, N 10,97.

XIII. Meth. B: Nach 6stdg. Reaktionszeit erhielt man bei der Destillation zunächst eine Fraktion, die bei 100—130° überging und nicht weiter untersucht wurde, danach ging das eigentliche Reaktionsprodukt bei 200—220° Badtemp. als gelbes, glasig erstarrendes Öl über, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. Ausb. 35% d. Th.

Zur Charakterisierung des N-[(3-Hydroxy-4-methyl)-phenyl]-2-amino-pyridins wurde das Pikrat dargestellt, das bei 241—245° (unt. Zers.) schmolz.

$C_{18}H_{15}N_5O_8$. Ber. N 16,31. Gef. N 16,67.

Mit der Li-Verbindung des Diphenylamins und dem 2-Methyl-o-benzochinol-acetat konnte nach der üblichen Aufarbeitung ein bei 0,1 Torr und einer Badtemp. von 50—70° übergehendes, stark phenolisch riechendes Öl als einziges Reaktionsprodukt erhalten werden. Die gaschromatographische Untersuchung ergab, daß es sich hier vorwiegend um o-Kresol handelte. Ausb. bezogen auf eingesetztes 2-Methyl-o-benzochinolacetat: 20%.

Mit Äthylenimin gelang es nicht, unter den im allgemeinen experimen-

tellen Teil angegebenen Reaktionsbedingungen, sowohl nach der Meth. A wie auch nach der Meth. B mit dem 2-Methyl-chinolacetat ein Phenol zu erhalten. Es trat in beiden Fällen sehr rasch Verharzung ein.

XIV. Meth. A: Eingesetzte Mengen: 10 mMol 2-Methyl-benzochinol-acetat, 2,6 g Di-n-butylamin, gelöst in 20 ml absol. THF und 20 mMol Phenyllithium. Reaktionszeit 10 Stdn. Bei der Destillation ging von 90—100° ein öliger Anteil über, der gaschromatographisch eindeutig als o-Kresol identifiziert werden konnte. Ausb. 15%. Zwischen 130—150° ging dann das erwartete Reaktionsprodukt als stark rot verfärbtes Öl über, welches sowohl in Alkali als auch in Säure löslich war. Da es sehr luftempfindlich war, acetylierten wir sofort mit Acetanhydrid-Pyridin. Die Ausb. an dem farblosen, öligen N-[(3-Acetoxy-4-methyl)-phenyl)]-di-n-butylamin betrug 20% d. Th.

$C_{17}H_{27}NO_2$. Ber. C 73,24, H 9,74, N 5,05.
Gef. C 72,67, H 9,25, N 4,75.

Mit der Li-Verbindung des Di-n-octylamins und dem 2-Methyl-o-benzochinol-acetat konnte nach den üblichen Reaktionsbedingungen und der üblichen Aufarbeitungsweise als einziges definiertes Reaktionsprodukt o-Kresol in einer Ausb. von 50% erhalten werden.

Ebenso gewannen wir, wenn wir die Li-Verbindung des Di-iso-butylamins für die Reaktion einsetzten, nur o-Kresol in einer Ausb. von 20%.

XV. Meth. B: 10 mMol 2-Methyl-o-benzochinol-acetat, gelöst in 6 ml CCl_4, ließ man mit 2 g Diäthylamin einige Stdn. am Wasserbad stehen. Dabei trat Abscheidung einer größeren Menge von weißen Kristallen ein; bei diesen dürfte es sich auf Grund der Wasserlöslichkeit und der Cl^--Reaktion um das Hydrochlorid des Diäthylamins handeln. Untersuchungen über diese eigenartige Bildung wurden nicht durchgeführt. Nach dem Ausschütteln der CCl_4-Lösung mit Wasser arbeiteten wir wie üblich auf und erhielten zunächst ein braun verfärbtes Öl, das bei einer Badtemp. von 130—140° überging. Wir lösten noch einmal in 50 ml 5proz. HCl auf und schüttelten mehrere Male mit Äther aus. Aus diesem Ätherextrakt ließ sich o-Kresol in 3—5proz. Ausb. isolieren. Die wäßrige salzsaure Lösung wurde mit $NaHCO_3$ auf pH = 8 gebracht, wobei sich ein Öl abschied, das das erwartete 2-Methyl-5-diäthylamino-phenol darstellte. Es wurde nochmals bei einer Badtemp. von 135 -140° destilliert; es färbt sich an der Luft allmählich braun. Ausb. 60% d. Th.

$C_{11}H_{17}NO$. Ber. N 7,81. Gef. N 7,99.

Umsetzungen mit dem 2,4-Dimethyl-o-benzochinol-acetat

XVI. In 25 ml absol. THF wurde 10 Min. lang ein getrockneter NH_3-Strom eingeleitet. Danach setzten wir 25 ml einer 0,6 n-C_6H_5Li-Lösung dazu, wobei sich das $LiNH_2$ abschied. Dann versetzte man mit 1,5 g 2,4-Dimethyl-o-benzochinol-acetat und ließ 4 Stdn. stehen. Es schied sich ein dunkelbrauner Niederschlag ab. Nach der gewöhnlichen Aufarbeitung konnten bei einer Badtemp. von 130—150° und 0,1 Torr 30 mg des erwarteten Reaktionsproduktes als derbe, etwas gelb verfärbte Nadeln isoliert werden. Ausb. 1% d. Th. Das 2,4-Dimethyl-5-amino-phenol stimmt im Schmp. mit dem in der Literatur angegebenen[6], entsprechenden Präparat überein.

Nach Meth. B gelang es nicht, XVI zu gewinnen.

XVII. Unter ganz gleichen Bedingungen wie für III erhielten wir 2,4-Dimethyl-5-n-amylamino-phenol als ein bei einer Badtemp. von 140—160°

übergehendes zähflüssiges Öl, das nach nochmaliger Destillation spontan kristallisierte. Umlösen aus Benzol-Petroläther erfolgte bei −15°. Weiße Kristallnadeln vom Schmp. 61—63°. Ausb. 50% d. Th.

$C_{13}H_{21}NO$. Ber. N 6,76. Gef. N 6,98.

Nach Meth. B lag die Ausb. von XVII bei 25%.

XVIII. Meth. B: Auch hier führten wir aus denselben Gründen, wie bereits für V beschrieben wurde, die Reaktion in absol. THF als Lösungsmittel durch (5 g Glycinäthylester, gelöst in 10 ml absol. THF und 4,5 g 2,4-Dimethyl-o-benzochinol-acetat, gelöst in 15 ml absol. THF). Man beließ 2¼ Stdn. unter Rückfluß. Danach versetzten wir mit 50 ml Äther und schüttelten mehrere Male mit Äther aus. Bei der nachfolgenden Destillation des Ätherrückstands erhielt man als 1. Fraktion 2,5 g eines bei einer Badtemp. von 90—120° übergehenden gelben Öls, das sich als unverändertes 2,4-Dimethyl-o-benzochinol-acetat erwies. Die 2. Fraktion war ein zähflüssiges, braun verfärbtes Öl (140—160°), welches zur Gänze zu Kristallen erstarrte. Nach dem Umlösen lag der Schmp. des N-[(3-Hydroxy-4,6-dimethyl)-phenyl]-glycinäthylesters bei 87—88°. Ausb., bezogen auf umgesetztes Chinolacetat 50% d. Th.

$C_{12}H_{17}NO_3$. Ber. C 64,55, H 7,68. Gef. C 63,77, H 7,35.

XIX. Meth. B: Unter den gleichen Bedingungen wie bei XVIII erhielten wir nach einer geringen Menge eines bei 90—140° übergehenden Vorlaufs das erwartete Reaktionsprodukt als gelbes viskoses Öl, das bei 150—180° destillierte. Nach mehrmaligem Umlösen aus Benzol-Petroläther mit dazwischengeschalteten Redestillationen konnte der N-[(3-Hydroxy-4,6-dimethyl-phenyl)-β-alaninäthylester mit dem Schmp. 76—77° gewonnen werden. Ausb. 57% d. Th.

$C_{13}H_{19}NO_3$. Ber. N 5,90. Gef. N 6,07.

XX. Meth. B: Reaktionszeit 30 Min. Nach der allgemeinen Aufarbeitungsmethode isolierten wir ein gelbes, bei 150—160° übergehendes Öl, das alsbald kristallisierte. Schmp. des N-[(3-Hydroxy-4,6-dimethyl)-phenyl]-piperidins: 128°; Ausb. 74% d. Th.

$C_{13}H_{19}NO$. Ber. C 76,05, H 9,33, N 6,82.
Gef. C 75,62, H 9,14, N 6,81.

XXI. Sowohl nach Meth. A wie auch nach Meth. B entstanden 84% d. Th. an dem zu erwartenden Reaktionsprodukt, das bei 140—160° (0,05 Torr) überging. Nach dem Umlösen lag der Schmp. des N-[(3-Hydroxy-4,6-dimethyl)-phenyl]-pyrrolidins bei 145—146°.

$C_{12}H_{17}NO$. Ber. C 75,35, H 8,96. Gef. C 75,13, H 8,71.

XXII. Meth. B: Bei der Destillation (140—145°) fiel das Reaktionsprodukt zunächst als leicht gelbes Öl an, das spontan kristallisierte. Die nach dem Umlösen erhaltenen Kristalle zeigten Dimorphie. Vorerst tritt Schmelzen bei 86—87° ein, nach dem Wiedererstarren lag der Schmp. des 5-Hydroxy-2,4-dimethyl-diphenylamins bei 94—95°. Ausb. 83% d. Th.

$C_{14}H_{15}NO$. Ber. C 78,84, H 7,09, N 6,57.
Gef. C 79,35, H 7,24, N 7,07.

Auf nachfolgendem eindeutigen Syntheseweg[10] gelang es, XXII darzustellen: 1 g 5-Methoxy-2,4-dimethyl-acetanilid[11], 0,8 g Brombenzol, 0,5 g trockenes K_2CO_3, je eine Spatelspitze Cu-Pulver und KJ und 5 ml Nitrobenzol erhitzten wir während 17 Stdn. in einem Metallbad von 215—220°. Anschließend wurde das Nitrobenzol durch Wasserdampfdestillation entfernt, der Rückstand in Äther aufgenommen, filtriert und das Lösungsmittel abgedampft. Durch Umlösen des verbliebenen Kristallbreies aus Benzol-Petroläther ließen sich 0,3 g des Ausgangsmaterials zurückgewinnen. Die Mutterlauge destillierten wir nach Entfernung der Lösungsmittel bei 0,02 Torr und erhielten zwischen 155 und 160° ein spontan kristallisierendes Öl, aus dem durch Umlösen aus Benzol-Petroläther 0,6 g Kristalle vom Schmp. 105 –111° anfielen. Dabei handelt es sich offenbar um ein Gemisch von 5-Methoxy-2,4-dimethylacetanilid und N-Acetyl-5-methoxy-2,4-dimethyl-diphenylamin, dessen Auftrennung wir aber nicht versucht haben. Zur Entacetylierung und Entmethylierung nahmen wir 0,2 g des erwähnten Gemisches in 5 ml wäßriger HBr (d = 1,38) auf, kochten 9 Stdn. unter Rückfluß und setzten nach dem Abkühlen Na_2CO_3 bis zur alkalischen Reaktion zu. Ausschütteln mit Äther und Destillation des Lösungsmittelrückstandes (0,05 Torr, 140—150°) gab ein mit Kristallen durchsetztes Öl, ein Gemisch von 5-Hydroxy-2,4-dimethylanilin und der gewünschten Verbindung XXII. Diese blieb beim Ausschütteln der ätherischen Lösung mit HCl 1:1 infolge ihrer geringen Basizität in der organischen Phase gelöst und konnte durch Destillation (siehe oben) rein gewonnen werden. Nach dem Umlösen aus Benzol-Petroläther wurde die Identität der beiden Präparate bewiesen.

Mit Äthylenimin und dem 2,4-Dimethyl-o-benzochinol-acetat trat nach Meth. B, wobei CH_3OH als Verdünnungsmittel verwendet wurde, Verharzung ein.

Umsetzungen mit dem 2-Phenyl-o-benzochinol-acetat

XXIII. Das 2-Phenyl-o-benzochinol-acetat gab mit Piperidin nach der Meth. B das N-[(3-Hydroxy-4-phenyl)-phenyl]-piperidin; Schmp. 177—178°, Ausb. 83% d. Th.

$C_{17}H_{19}NO$. Ber. C 80,57, H 7,56, N 5,53.
Gef. C 80,50, H 7,60, N 5,62.

XXIV. Meth. B: Gelbes, zähes Öl, das bei 205—210° überging. Umlösen aus Chloroform-Petroläther gab 3-Hydroxy-4-phenyl-diphenylamin, Schmp. 107—108°, Ausb. 88% d. Th.

$C_{18}H_{15}NO$. Ber. C 82,73, H 5,79, N 5,36.
Gef. C 82,62, H 5,84, N 5,43.

Sämtliche Schmelzpunkte wurden im *Kofler*-Apparat bestimmt und sind nicht korrigiert.

Bei den im experimentellen Teil angeführten Destillationen, bei denen keine eigene Angabe gemacht wird, gilt als Druck 0,1 Torr.

---

[10] Vgl. *I. Goldberg*, Ber. dtsch. chem. Ges. **40**, 4541 (1907).

[11] *E. G. Boyce*, *W. P. Rankine* und *A. Robertson*, J. Chem. Soc. [London] **1930**, 1216.

Über 1,8- bzw. 1,5-Nitronaphth-aldehyde bzw. -ketone

Von

G. Spiteller*

Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der Universität Innsbruck

und

J. Derkosch

II. Chemisches Institut der Universität Wien

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 25. Juni 1959)

Im folgenden wird über die Erfahrungen bei der Nitrierung von α-Naphthaldehyd (I), α-Naphthylmethylketon (V a) und α-Naphthylphenylketon (V b) berichtet. Die Konstitution der Reaktionsprodukte wurde auf Grund chemischer und spektroskopischer Untersuchungen sichergestellt.

Allgemeiner organischer Teil (bearbeitet von *G. Spiteller*)

8- bzw. 5-Nitro-α-naphthaldehyd. Mit der Nitrierung des Naphthaldehydes-(1)[1] (I) beschäftigten sich bereits Arbeiten von *Lodter* und *Bamberger*[2], *Ruggli* und *Burckhardt*[3], sowie *Sergievskaya* und *Levshina*[4]. Eine Überarbeitung der erwähnten Befunde ergab, daß nur die Bedingungen der russischen Autoren, die in einer Erhöhung der (I)-Konzentration in der HNO_3 bestehen, wodurch das 5-Nitro-Isomere (II) direkt zur Abscheidung gelangt, für eine rationelle Darstellung geeignet sind. Die Ausbeute an dem von uns gesuchten 8-Nitronaphthaldehyd-(1) (III) ließ sich durch langsame Zugabe des Naphthaldehydes (I) zur Nitrierlösung wesentlich erhöhen (Vers. 1). Als Derivat des 8-Nitro-α-naphthaldehydes

* Dzt. II. Chemisches Institut der Universität Wien.

[1] Org. Synth. **30**, 67 (1950).

[2] *E. Bamberger* und *W. Lodter*, Ber. dtsch. Chem. Ges. **21**, 259 (1888).

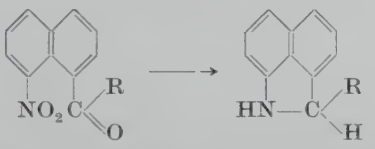
[3] *P. Ruggli* und *E. Burckhardt*, Helv. chim. Acta **23**, 441 (1940).

[4] *S. J. Sergievskaya* und *K. V. Levshina*, Chem. Abstr. **44**, 9392 g (1950).

sei das mit Dimethylsulfit[5] erhaltene Dimethylacetal (IV) erwähnt (Vers. 2).

8- bzw. 5-Nitro-α-naphthylmethylketon. α-Naphthylmethylketon (V a) wurde nach *Baddeley*[6] erhalten. Die noch nicht beschriebene Nitrierung wurde wie beim Naphthaldehyd-1 (I) ausgeführt (Vers. 3), die Trennung der zu erwartenden Isomeren bereitete aber zunächst Schwierigkeiten, weil im Gegensatz zum α-Naphthaldehyd (I) keine selektive Abscheidung eines Isomeren aus der salpetersauren Lösung erfolgte. Durch Umkristallisieren des Isomerengemisches aus Essigester wurde zunächst eine bei 130° schmelzende Verbindung rein erhalten. Es mußte angenommen werden, daß es sich hierbei entweder um das 5- oder das 8-Nitro-α-naphthylmethylketon handelte, weil auch bei der Nitrierung von (I) die Nitrogruppe in die Stellung 5 oder 8 tritt.

Die Ermittlung der Stellung der Nitrogruppe war mit Hilfe einer rasch und mit kleinsten Substanzmengen ausführbaren Farbreaktion (Vers. 3a) möglich. Bei der Reduktion von 8-Nitro-α-naphthylketonen mit Eisenpulver in Eisessig entstehen nämlich — wie in einer späteren Arbeit gezeigt werden wird — Derivate des Benz[cd]indolins. Während 2,3-substi-



tuierte Indole[7] keine positive Fichtenspanreaktion zeigen, färbt sich ein mit einer Lösung dieser 2,3,3-substituierten Indoline befeuchtetes Stück Zeitungspapier (Fichtenholz hältig) auf Zusatz eines Tropfens konz. HCl intensiv rot. Diese „Zeitungspapierreaktion" der 2,3,3-substituierten Indoline wurde unseres Wissens in der Literatur bisher noch nicht beschrieben. Der positive Ausfall dieser Reaktion ist für die 8-Nitro-α-naphthylverbindungen charakteristisch. Die 5-Nitro-isomeren ergeben bei der gleichartig ausgeführten Reduktion normale aromatische Amine, die durch die üblichen Reaktionen (Diazotierung, Kupplung) erkannt werden können.

Die Verbindung vom Schmp. 130° zeigte nun nach der Reduktion mit Eisenpulver und Eisessig eine positive Fichtenspanreaktion, so daß ihr die Konstitution eines 8-Nitro-α-naphthylmethylketons (VII a) zukommen mußte.

Aus der Essigestermutterlauge von (VII a) konnte zunächst keine reine Verbindung, sondern lediglich ein Isomerengemisch kristallisiert

---

[5] *W. Voss*, Ann. Chem. **485**, 293 (1931).
[6] *G. Baddeley*, J. chem. Soc. [London] **1949**, Suppl. 99.
[7] *R. H. F. Manske*, Canad. J. Res. **17**, 293 (1939).

erhalten werden. Dieses wurde durch Chromatographie in Benzol an Al_2O_3 in zwei verschiedene Komponenten zerlegt (Vers. 3 a, Schmp. 108° in den ersten Anteilen des Durchlaufs, bzw. 130° in den Endfraktionen). Die Lösung der Verbindung vom Schmp. 108° ließ sich nach der Reduktion diazotieren und mit β-Naphthol zu einem Farbstoff kuppeln und zeigte eine positive Isonitrilreaktion, so daß das 5-Nitro-naphthylmethylketon (VI a) vorliegen mußte.

Über diese Versuche hinaus war eine eindeutige Festlegung der Stellung der Nitrogruppe durch Oxydation zu den entsprechenden Nitronaphthoesäuren möglich. Ein Versuch, durch Permanganatoxydation die Nitronaphthoesäuren zu erhalten, scheiterte. So wurde die Oxydation mit verd. Salpetersäure, analog der des Naphthylmethylketons[8] zur Naphthoesäure, durchgeführt. Die erhaltenen Nitrosäuren wurden durch Mischschmelzpunktsproben identifiziert (Vers. 4) und die oben angenommenen Konstitutionen für das 5- und 8-Isomere bestätigt.

Nachdem es auf chromatographischem Weg gelungen war, von dem in Essigester leichter löslichen 5-Nitro-naphthylmethylketon (VI a) Impfkristalle zu erhalten, konnte auch aus dem aus der Essigestermutterlauge gewonnenen Isomerengemisch durch Umkristallisieren aus Alkohol und Animpfen mit (VI a) reines 5-Nitro-naphthylmethylketon erhalten werden.

8-Nitro-ω-(dimethylamino)-α-naphthyläthylketon (VIII). Ein Versuch, (VII a) in alkohol. Lösung mit Paraformaldehyd und Dimethylaminohydrochlorid zum Hydrochlorid der *Mannich*-Base umzusetzen, mißlang, das Ausgangsmaterial wurde unverändert zurückerhalten.

In Eisessig vollzog sich zwar ein Umsatz, doch schieden sich gleichzeitig dunkle Harze ab. Da mit längerer Erhitzungsdauer und höherer Temperatur die Harzbildung überhand nahm, bei kurzer Reaktionszeit noch beträchtliche Mengen Ausgangsmaterial rückerhalten wurden, mußte eine mittlere Umsatzzeit von 1½ Stdn. gewählt werden, die ein Optimum an Ausbeute ermöglichte. Das nicht umgesetzte Ausgangsmaterial konnte durch Essigesterextraktion entfernt werden (Vers. 5).

Die freie Base, die durch Überschichten der wäßrigen Lösung des Hydrochlorides mit Äther und K_2CO_3-Zugabe erhalten wurde, spaltete schon beim Einengen der Ätherlösung Dimethylamin ab. Beim Versuch, die freie Base mit Methyljodid zu quartärisieren, trat augenblicklich Grünfärbung auf, das ausfallende gelbgrüne Jodmethylat zersetzte sich zu grünschwarzen Produkten.

8- bzw. 5-Nitro-α-naphtylphenylketon. Die Nitrierung von α-Naphthylphenylketon (V b)[6] wurde im Gegensatz zu jener des Naphthylmethylketons (V a) in Suspension vorgenommen, da (V b) einen Schmp. von 75° hat und Ansätze mit Lösungsvermittlern, z. B. Essigsäure, keine guten Ergebnisse brachten.

Ein erster Nitrierversuch mit Salpetersäure der Dichte 1,52 führte zu starken Verharzungen, daneben zur Bildung einer sehr schwer löslichen Ver-

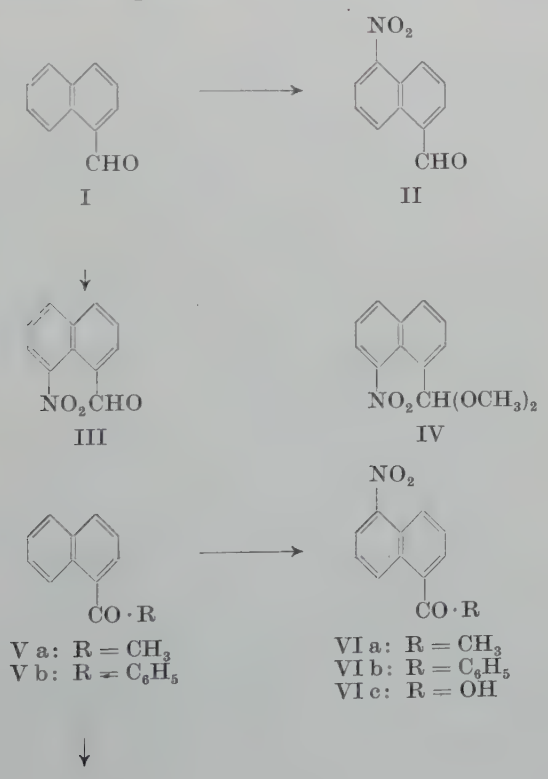
[8] *Ad. Claus* und *P. Feist*, Ber. dtsch. chem. Ges. **19**, 3181 (1886).

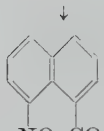
bindung. Auch ein Nitrierversuch mit Salpetersäure der Dichte 1,46/20° bei 0—5° lieferte die gleiche Verbindung vom Schmp. 197—199°. Die Analyse bestätigte die Annahme, daß es sich um ein dinitriertes Naphthylphenylketon mit unbekannter Stellung der Nitrogruppen handelt (Vers. 6 a).

Deshalb wurde unter ähnlichen Bedingungen wie bei der Nitrierung von Naphthylmethylketon gearbeitet. Aus der Nitrierlösung schied sich das 8-Nitro-α-naphthylphenylketon (VII b) ab. Das Filtrat enthielt ein 5- und 8-Nitro-α-naphthylphenylketon-gemisch, das chromatographisch getrennt wurde. Aus den ersten Anteilen des Durchlaufchromatogrammes ließ sich 5-Nitro-naphthylphenylketon (VI b) vom Schmp. 104°, aus der Endfraktion 8-Nitro-naphthylphenylketon (VII b) vom Schmp. 116—117° isolieren (Vers. 6 b).

Eine Stellungsermittlung der Nitrogruppe wie bei (VI a) und (VII a) durch Oxydation zu den Nitronaphtoesäuren ist bei (VI b) und (VII b) wegen der relativ höheren Resistenz des Phenyl- gegenüber dem Naphthalinkern kaum möglich, eine verschärfte Oxydation zu den Nitrophthalsäuren läßt aus beiden Isomeren dieselbe Nitrophthalsäure erwarten.

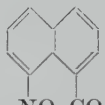
Die Konstitution von (VI b) und (VII b) wurde durch folgende Versuche wahrscheinlich gemacht:





$NO_2CO \cdot R$

VII a: $R = CH_3$
VII b: $R = C_6H_5$
VII c: $R = OH$



$NO_2CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$

VIII

Nach der Reduktion mit Eisenpulver und Eisessig lieferte die Verbindung vom Schmp. 104° ein diazotierbares und kupplungsfähiges Amin, die Reduktionslösung der Verbindung vom Schmp. 117° ließ sich nicht diazotieren, gab aber eine positive Fichtenspanreaktion. Es kann daher für die Verbindung vom Schmp. 104° mit großer Wahrscheinlichkeit in Analogie zu (VI a) angenommen werden, daß sie das 5-Nitro-α-naphthylphenylketon (VI b) darstellt. Die Eigenschaften (Schmp., chromatographisches Verhalten) und Reaktionen der Verbindung vom Schmp. 117° weisen hingegen auf das Vorliegen des 8-Nitro-α-naphthylphenylketons (VII b) hin.

IR-spektroskopische Studien (bearbeitet von *J. Derkosch*)

Eine eindeutige Zuordnung der Strukturen war durch die IR-spektroskopische Vergleichsuntersuchung der Verbindungen (V b), (VI a), (VII a), (VI b) und (VII b) möglich. Die IR-Spektren der genannten Substanzen wurden im Bereich von 4000—650 K als KBr-Preßling, im Bereich von 2000—1250 K in Tetrachlorkohlenstofflösung, im Bereich 1300—650 K in Schwefelkohlenstofflösung ermittelt, die Verbindung (V b) wurde nur in Lösung untersucht. Zum Vergleich wurden ausschließlich die Lösungsspektren herangezogen, um Bandenverschiebungen durch den verschiedenen Kristallzustand zu vermeiden. Die KBr-Aufnahmen konnten nicht als repräsentativ herangezogen werden, da die Substanzen überwiegend keine klaren Preßlinge lieferten.

Der interessierende Bereich der Lösungsspektren ist in Form von Strichspektren wiedergegeben. (Abb. 1)

Bei der Verbindung (VI b) war primär die Frage zu klären, ob die Nitrogruppe am Naphthalin- oder Benzolring hängt. Für den Fall der Naphthalinsubstitution war eine paarweise Ähnlichkeit der IR-Spektren (VI a) mit (VI b) und (VII a) mit (VII b) zu erwarten.

Die Verbindung (VI b) sollte bei Zutreffen der angenommenen Struktur einen monosubstituierten Benzolring erkennen lassen. Eine starke Bande bei 705 K spräche dafür, jedoch fehlt eine korrespondierende bei ca. 750 K, vielmehr ist eine starke, abnorm verbreiterte Bande bei 788 K zu erkennen. Wenn diese Zuordnung als γ-Frequenz eines monosubstituierten Benzol-

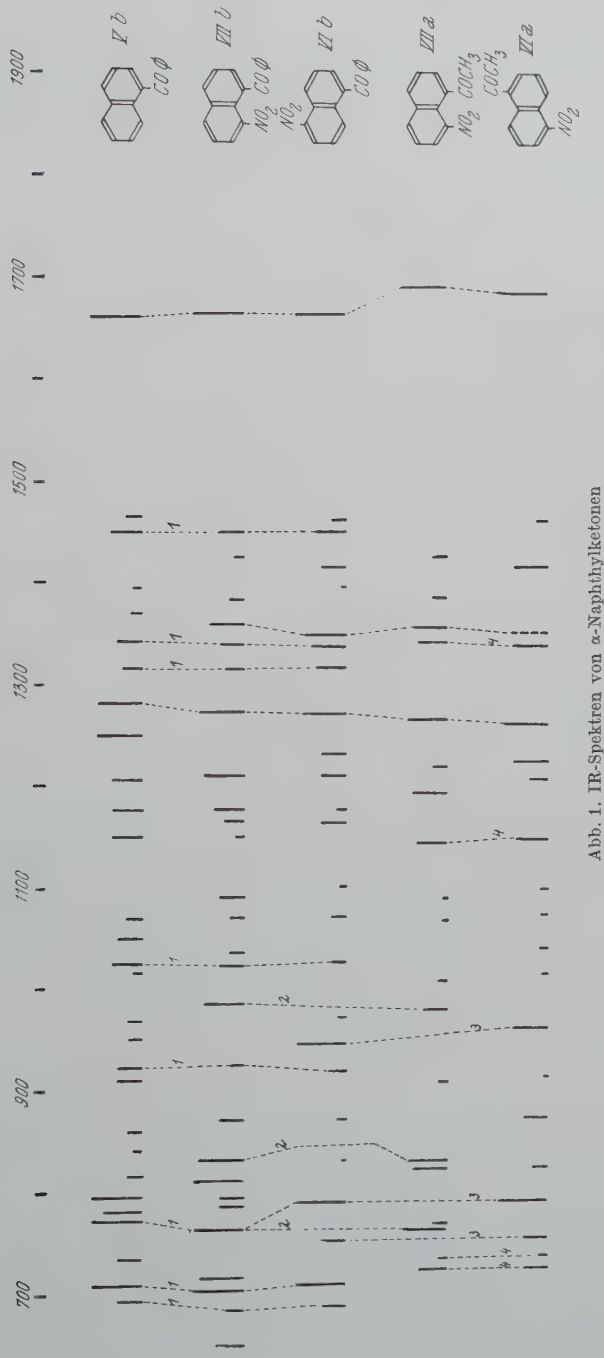


Abb. 1. IR-Spektren von α-Naphthylketonen

ringes zutrifft, dann muß auch eine Übereinstimmung in anderen Frequenzen des monosubstituierten Benzolringes zwischen den Verbindungen (V b), (VI b) und (VII b) beobachtbar sein. Wie die Leitlinien „1" in Abb. 1 erkennen lassen, ist dies tatsächlich der Fall. Wäre die Nitrogruppe bei (VI b) in den Benzolring eingetreten, dann wäre ein disubstituierter Benzolring und ein monosubstituierter Naphthalinring im Spektrum zu erwarten, d. h. im Spektrum von (VI b) müßten Banden auftreten, die mit jenen von (V b), bzw. mit keiner der untersuchten Verbindungen korrespondieren, entsprechend dem Vorliegen eines disubstituierten Benzolringes und eines monosubstituierten Naphthalinringes. Dies ist aber offensichtlich nicht der Fall.

Wie die Leitlinien „2" zeigen, tritt im Gebiet der γ-Frequenzen zwischen (VII a) und (VII b), wie die Linien „3" zeigen, zwischen (VI a) und (VI b) eine gute Übereinstimmung auf. Daß diese Banden mit guter Berechtigung als charakteristische γ-Frequenzen des substituierten Naphthalinringes anzusehen sind, wird durch einen Vergleich mit dem IR-Spektrum von 1,5- bzw. 1,8-Dichlornaphthalin[9] deutlich. Die 1,5-Dichlorverbindung zeigt darin starke Banden bei 745 und 779 K — zum Vergleich zeigt (VI a) Banden bei 750 und 788, (VI b) bei 750 und 788 K —, die 1,8-Dichlorverbindung starke Banden bei 751, 813 und 977, (VII b) bei 762, 830 und 985 K.

Die Banden unter den Leitlinien „4" sind mit großer Wahrscheinlichkeit mit der CH_3-Gruppe in Zusammenhang zu bringen, die Banden fehlen überwiegend in den anderen Spektren. Auffallend ist ferner noch die gute Übereinstimmung der NO_2-Frequenz bei ca. 1350 und einer Bande bei ca. 1275 K, die vermutlich von einer Gerüstschwingung der Carbonylgruppe herrührt. Die ω-C=O-Frequenz ist bei den Phenylnaphthylverbindungen gegenüber jenen der Methylnaphthylverbindungen auffallend stark nach kleineren Wellenzahlen zu verschoben (ca. 25 K). Dies deutet auf einen starken Konjugationseffekt des Benzolringes hin, jedenfalls ist der Effekt stärker als im Paar Acetophenon-Benzophenon.

Durch die spektroskopischen Untersuchungen wurden die Strukturen für (VI b) und (VII b) gesichert.

Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer 21 Spektralphotometer aufgenommen.

Herrn Prof. Dr. *H. Bretschneider* dankt der eine (*G. S.*) von uns für die Überlassung des Arbeitsgebietes und zahlreiche anregende Diskussionen und Hinweise.

Für die Aufnahme der IR-Spektren danken wir Frl. *E. Rieger*.

Die Analysen wurden im Mikrolabor des II. Chemischen Institutes der Universität Wien von Doz. Dr. *G. Kainz* ausgeführt.

[9] *L. Cencelj* und *D. Hadži*, Spectrochim. Acta **7**, 274 (1955).

Experimenteller Teil

Versuch 1: *Darstellung von 5-Nitro-naphthaldehyd-(1) (II) und von 8-Nitro-naphthaldehyd-(1) (III):*

In einem 1000 ml-Dreihalskolben, der mit Rührer, Tropftrichter und Thermometer versehen war, wurden 400 ml Salpetersäure der Dichte 1,45/25° auf — 7° abgekühlt. Unter kräftigem Rühren wurden im Verlauf von 2½ Stdn. 78 g Naphthaldehyd-(1)[1] bei einer Innentemperatur, die zwischen — 7° und — 12° schwankte, tropfenweise zugefügt. Die Lösung färbte sich rötlichgelb und der 5-Nitronaphthaldehyd (IV) begann sich bald in gelben Kristallen abzuscheiden. Nach Beendigung des Zutropfens wurde noch 45 Min. weitergerührt, dann vom 5-Nitronaphthaldehyd (II) (45 g = 45% d. Th.) abgesaugt und das dunkelgelbe Filtrat tropfenweise unter kräftigem Umschwenken zu einer Mischung von 500 g Eis und 500 g Wasser zugefügt, weil nur dann der 8-Nitro-naphthaldehyd (III) sich kristallin und filtrierbar abscheidet. Nach dem Waschen und Trocknen wurde das gelb gefärbte Produkt aus 200 ml Essigester unter Zusatz von Kohle umkristallisiert (rote Lösungsfarbe). Nach nochmaligem Umkristallisieren aus Essigester wurde der in der Literatur[3] angegebene Schmp. von 122—124° erreicht (32 g = 32% d. Th.). Aus der Mutterlauge konnte noch Rohprodukt isoliert werden, das nach mehrmaligem Umkristallisieren schmelzpunktsrein war, wodurch sich die Totalausbeute auf 34% d. Th. erhöhte.

Es ist auch möglich, den rohen 8-Nitro-naphthaldehyd (III) aus Alkohol umzukristallisieren, doch muß dabei von einem primär sich abscheidenden roten Öl (löslich in Essigester) getrennt werden. Die Ausbeute bleibt gleich.

Versuch 2: *Darstellung von 8-Nitro-naphthaldehyd-dimethylacetal (IV):*

10 g 8-Nitro-naphthaldehyd (III), 6,6 g Dimethylsulfit, 6 ml absol. Methanol und ½ ml methanol. HCl wurden unter Rückfluß am Wasserbad erwärmt. Dabei löste sich der Nitroaldehyd und es trat bei etwa 60° unter starkem Aufbrausen Reaktion ein, die nach ca. 40 Min. beendet war. Es wurde noch 2½ Stdn. erhitzt, abgekühlt und mit $NaOCH_3$ neutralisiert. Nach 3 stdg. Stehen im Eiskasten hatten sich 9.8 g (80% d. Th.) weiße Kristalle abgeschieden, die nach Umkristallisieren aus Methanol einen Schmp. von 69° zeigten. 8-Nitro-naphthaldehyd-(1)-dimethylacetal (IV) bildet farblose Kristalle, die in Wasser unlöslich, dagegen in Äther und Benzol leicht löslich, mittelschwer in kaltem und leicht löslich in warmen Alkohol sind. Die zur Analyse aus Methanol umkristallisierte Verbindung ist im Vak. (0,5 mm, 135—140° Luftbadtemp.) unzersetzt destillierbar.

$C_{13}H_{13}NO_4$ (247,2). Ber. OCH_3 25,09. Gef. OCH_3 24,90.

Versuch 3: *Nitrierung von α-Naphthylmethylketon (V a):* (Darstellung von 8- und 5-Nitronaphthylmethylketon.)

In einem mit Tropftrichter, Rührer und Thermometer versehenen Dreihalskolben wurden 280 ml HNO_3 der Dichte 1,45 auf — 10° gekühlt. Unter kräftigem Rühren wurden im Verlauf von einer Stde. 78 g α-Naphthylmethylketon (V a), das nach der von *Baddeley*[6] gegebenen Vorschrift dargestellt worden war, bei einer Temperatur von — 5° bis — 10° zugetropft, 10 Min. weitergerührt und dann die rote Lösung auf Eis gegossen. Die Hauptmenge der Salpetersäure wurde von der ausgefallenen schmierigen Masse abdekantiert und diese mit Wasser durch öfteres Dekantieren gewaschen. Bei Behandlung mit Bicarbonatlösung zur Entfernung der letzten Säurespuren

wurde die zähe Masse fest und filtrierbar. Nach dem Trocknen ließen sich 90 g Rohnitrokörper isolieren. Das Rohprodukt wurde in 250 ml Essigester gelöst, mit Kohle aufgekocht und nach dem Filtrieren auf Eis gestellt. Nach eintägigem Stehen kristallisierten 48 g (43,5% d. Th.) reines 8-Nitro-naphthylmethylketon (VII a) aus, das nach nochmaligem Umkristallisieren aus Essigester einen Schmp. von 130° zeigte.

Aus der Mutterlauge ließen sich nach Einengen auf 50 ml noch 17 g Isomerengemisch vom Schmp. 75—90° isolieren, die nach Umkristallisation aus Alkohol unter Kohlezusatz und Animpfen mit dem (über ein Chromatogramm erhaltenen, s. u.) reinen 5-Nitro-naphthylmethylketon (VI a) 7 g (6,5% d. Th.) desselben ergaben.

Die zweite Mutterlauge wurde weiter eingeengt und nach längerem Stehen kristallisierten noch 12 g (10,5 g d. Th.) stark verunreinigtes Isomerengemisch aus.

Versuch 3 a: *Trennung des 8- vom 5-Nitro-α-naphthylmethylketon:*

Die erste Trennung der Isomeren, welche die Impfkristalle für das 5-Nitronaphthylmethylketon lieferte, gelang durch Chromatographie in Benzol an neutralem Al_2O_3. 1,5 g Isomerengemisch wurden in Benzol (15 ml) gelöst und an einer 40 cm langen Säule von Al_2O_3 (40 g) chromatographiert. Es wurden Fraktionen zu je 5 ml aufgefangen. Die ersten beiden Fraktionen (450 mg) enthielten reines 5-Nitro-naphthylmethylketon (VI a), die folgenden drei (600 mg) Isomerengemisch, die Endfraktionen (200 mg) reines 8-Nitronaphthylmethylketon (VII a).

Zur Festlegung der Stellung der Nitrogruppe in den beiden Isomeren wurden ca. 2 mg der zu untersuchenden Nitroverbindung in 1 ml Eisessig gelöst. In die zum Sieden erhitzte Lösung wurde eine Spatelspitze Fe-Pulver eingetragen, noch 5 Min. am Sieden gehalten und heiß filtriert. Ein mit einem Tropfen des Filtrats befeuchtetes Zeitungspapier zeigte auf Zusatz von einem Tropfen konz. HCl bei der Verbindung vom Schmp. 130° eine intensive Rotfärbung, während bei jener vom Schmp. 108° keine Farbreaktion zu beobachten war. Die Reduktionslösung dieser Verbindung ließ sich jedoch diazotieren und mit β-Naphthol zu einem Farbstoff kuppeln und gab eine positive Isonitrilreaktion. Die Reduktionslösung der Verbindung vom Schmp. 130° zeigte diese Reaktionen nicht.

Beide Verbindungen zeigen die für die CH_3CO-Gruppe charakteristische Jodoformreaktion. (VI a) und (VII a) können durch Sublimation bei 0,5 mm (Kurzwegsublimation) bei 100° Badtemp. gereinigt werden. Beide Verbindungen sind nicht löslich in Benzol, schwer löslich in Äther, fast unlöslich in Wasser. Das 8-Nitronaphthylmethylketon (VII a) ist in Essigester schwerer löslich als das Isomere (VI a), dieses etwas schwerer löslich in Alkohol als die 8-Nitroverbindung. Zur Analyse wurden beide Verbindungen aus Alkohol umkristallisiert.

8-Nitro-α-naphthylmethylketon (VII a). Schmp. 130°.
$C_{12}H_9NO_3$ (215,2). Ber. C 66,97, H 4,22. Gef. C 67,07, H 4,34.

5-Nitro-α-naphthylmethylketon (VI a). Schmp. 107—108°.
$C_{12}H_9NO_3$ (215,2). Ber. N 6,51. Gef. N 6,56.

Versuch 4: *Oxydation von 5- und 8-Nitro-α-naphthylmethylketon zu den entsprechenden Nitronaphthoesäuren (VI c) und (VII c):*

300 mg 8-Nitro-naphthylmethylketon (VII a) wurden in 50 ml verd. HNO_3 (1:5 mit Wasser verd.) suspendiert und auf kleiner Flamme erhitzt. Nach wenigen Min. entstand eine klare, gelbe Lösung, die sich jedoch bei

weiterem Erhitzen trübte. Nach halbstündigem Erhitzen wurde abgekühlt, die Kristallabscheidung durch Zusatz von Wasser vermehrt und abgesaugt. 220 mg (81% d. Th.) (VI c), Schmp. 213—216°. Mit einer auf anderem Weg dargestellten 8-Nitro-naphthoesäure trat bei der Mischschmelzpunktsprobe keine Depression auf.

Das 5-Nitro-naphthylmethylketon (VI a) wurde in gleicher Weise zur 5-Nitro-naphthoesäure (VI c) (Schmp. 245°) aufoxydiert und die Identität durch Mischschmelzpunktsprobe festgestellt.

Versuch 5: *Darstellung der Mannichbase (VIII) des 8-Nitro-α-naphthylmethylketons:*

6,5 g 8-Nitro-naphthylmethylketon (VII a), 1 g Paraformaldehyd und 2,5 g Dimethylaminhydrochlorid wurden in 20 ml Eisessig 1½ Stdn. im Ölbad auf 115° erhitzt. Bereits nach kurzer Zeit trat Dunkelfärbung auf. Nach der angegebenen Reaktionszeit wurde das Lösungsmittel i. Vak. am Wasserbad entfernt. Der schwarze Rückstand wurde zur Entfernung nicht umgesetzten Ausgangsmaterials dreimal mit je 30 ml heißem Essigester ausgezogen. Aus den dunklen unlöslichen Anteilen schieden sich braune Kristalle ab. Diese wurden in Alkohol gelöst und unter Kohlezusatz umkristallisiert. Aus der roten Lösung kristallisierten 3,8 g (41% d. Th.) Hydrochlorid. (Aus den Essigesterauszügen ließ sich noch 500 mg unreines Ausgangsmaterial rückgewinnen.) Die Verbindung ist in Wasser sehr gut, in kaltem Alkohol schwer, in heißem leicht löslich. Zur Analyse wurde aus Alkohol umgelöst. Schmp. 206—209°.

$C_{15}H_{17}ClN_2O_3$ (308,8). Ber. N 9,07. Gef. N 8,83.

Beim Erhitzen mit Alkali wird Dimethylamin abgespalten, mit K_2CO_3 läßt sich die unbeständige Base in Freiheit setzen, sie verliert jedoch bald Dimethylamin.

Versuch 6a: *Nitrierung von α-Naphthylphenylketon (V b):* (Bildung eines Dinitronaphthylphenylketons).

55 g α-Naphthylphenylketon[6] wurden innerhalb von 20 Min. zu 275 ml HNO_3 (d = 1,46/20°), die in einem Eisbad auf 0° abgekühlt worden war, unter kräftigem Rühren anteilweise eingetragen. Die Temperatur wurde bei dieser Operation zwischen 0° und 5° gehalten. Es wurde noch weitere 20 Min. unter Eiskühlung und die gleiche Zeitspanne ohne Kühlbad gerührt. Dann wurde auf Eis gegossen, der gut filtrierbare Niederschlag abgesaugt und mit Wasser und Sodalösung gewaschen. Das rohe Nitrierprodukt wurde in 200 ml Essigester gelöst, die Lösung mit Sodalösung gewaschen, dann mit Kohle erhitzt und nach der Filtration bis auf 30 ml eingeengt. Nach Anreiben und längerem Stehen auf Eis kristallisieren 20 g (26% d. Th.) einer Substanz aus, welche in Alkohol, Äther, Benzol und Essigester fast unlöslich ist. Zur Analyse wurde aus Aceton umkristallisiert, Schmp. 197—199°.

$C_{17}H_{10}N_2O_5$ (322,2). Ber. N 8,69. Gef. N 8,70.

Aus der Mutterlauge konnten keine kristalline Anteile gewonnen werden.

Versuch 6 b: *Darstellung von (VI b) und (VII b):*

In einem mit Rührer und Thermometer versehenen Dreihalskolben wurden 100 ml HNO_3 der Dichte 1,45 auf — 15° abgekühlt. Unter kräftigem Rühren wurde innerhalb von 75 Min. 20 g feinstgepulvertes Naphthylphenylketon (V b) in kleinen Anteilen so eingetragen, daß die Temperatur nie über — 10° anstieg. Die Nitrierlösung färbte sich rot und ein fester Körper schied sich in gelben Kristallen ab. Nach beendeter Zugabe wurde 30 Min. in der Kälte

und 30 Min. bei 20° weitergerührt, dann filtriert. (Manchmal scheidet sich die 8-Nitroverbindung als Öl ab. Sie muß dann im Scheidetrichter von der spezifisch schwereren Nitrierlösung getrennt werden.) Die Kristalle wurden mit Wasser gewaschen, dann in Essigester gelöst und die Lösung mit gesätt. Bicarbonatlösung neutral gewaschen. Es wurde mit Kohle aufgekocht und auf 30 ml eingeengt. Aus der Lösung kristallisierten in der Kälte 7,5 g (31,5% d. Th.) (VII b) vom Schmp. 116—117° aus.

Das nach Abfiltrieren der Kristalle erhaltene salpetersaure Filtrat wurde auf Eis gegossen und die überstehende Lösung von dem halb fest ausfallenden Produkt durch Dekantieren getrennt. Es wurde in Essigester aufgenommen, mit Wasser und Bicarbonatlösung gewaschen und dann nach Aufkochen mit Kohle auf 50 ml eingeengt. Nach eintägigem Stehen hatten sich 12 g (50,5% d. Th.) eines Isomerengemisches vom Schmp. 87—100° abgeschieden.

Da sich das Isomerengemisch nicht durch fraktionierte Kristallisation trennen ließ, wurde es in Benzol an einer Säule von neutralem Al_2O_3 chromatographiert.

Aus 10 g Isomerengemisch konnten nach Durchlaufen einer 40 cm langen Säule von neutralem Al_2O_3 (220 g) in der Spitzenfraktion (0—10 ml Durchlauf) 760 mg (7,6% Ausbeute) einer Verbindung vom Schmp. 100—103° isoliert werden. Die 2. Fraktion (1,7 g = 17% Ausb., im Durchlauf 10—20 ml) stellte schon wesentlich unreineres Material dar. Der weitere Durchlauf (20—80 ml) erbrachte nur eine unreine Zwischenfraktion (4,8 g = 48% Ausb.). Aus den Endfraktionen (80—150 ml) ließen sich 1,3 g (13% Ausb.) einer Verbindung vom Schmp. 116—117° isolieren. Aus den Zwischenfraktionen konnte durch Umkristallisieren kein einheitliches Material erhalten werden.

Die Spitzenfraktion zeigte nach dem Umkristallisieren aus Essigester einen Schmp. von 102—103° und stellt, da sie nach der Reduktion mit Fe-Pulver-Eisessig diazotierbar und mit β-Naphthol zu einem roten Farbstoff kuppelbar ist, das 5-Nitro-naphthylphenylketon (VI b) dar.

$C_{17}H_{11}NO_3$ (277,2). Ber. N 5,05. Gef. N 5,10.

Eine Probe der Endfraktion (Schmp. 116—117°) zeigte nach der Reduktion mit Fe-Pulver-Eisessig eine positive Fichtenspanreaktion, so daß es sich um das 8-Nitro-naphthylphenylketon (VII b) handeln muß.

Zur Analyse wurde aus Essigester umkristallisiert. Schmp. 116—117°.

$C_{17}H_{11}NO_3$ (277,2). Ber. N 5,05. Gef. N 4,96.

Beide Isomere sind in Essigester und Benzol gleich gut löslich, schwer löslich in Alkohol und Äther. Beide Verbindungen kristallisieren aus Essigester in derben Prismen.

Spektroskopische Studien über die Assoziation von Alkohol an Ketone

Von

J. Derkosch und **W. Kaltenegger**

Aus dem II. Chemischen Institut der Universität Wien

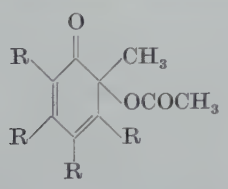
Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 6. Juli 1959)

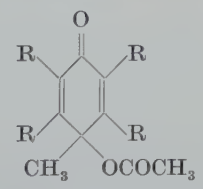
Es wird die Assoziation von Alkohol an Derivate der Cyclohexadienone im Gebiet des UV und IR untersucht. Dabei zeigt sich bezüglich der Lage des Assoziationsgleichgewichtes ein deutlich nachweisbarer Einfluß bestimmter Konstitutionen bzw. Konfigurationen. Diese Ergebnisse werden auf andere Ketone angewandt, wobei sich teilweise eine analoge Abhängigkeit des Assoziationsgleichgewichtes ergibt.

Im Verlaufe unserer Untersuchungen über die Absorptionsspektren der Chinolacetate haben wir uns auch mit dem spektralen Verhalten der Lösungen dieser Verbindungen in Alkohol ausführlicher beschäftigt und zum Teil bereits darüber berichtet[1]. Im folgenden möchten wir die Ergebnisse aus den IR- und UV-Spektren — was die letzteren betrifft, nur ergänzend — dieser Lösungen darlegen. Es wird sich dabei zeigen, daß diese Ergebnisse, auf andere Ketone übertragen, von allgemeinerem Interesse sein können.

Wie wir bereits in unserer ersten Mitteilung[1] ausgeführt haben, zeigen



I



II

[1] *J. Derkosch* und *W. Kaltenegger*, Mh. Chem. **88**, 778 (1957).

o-Chinolacetate (I) und p-Chinolacetate (II) im UV-Spektrum zwei Bandensysteme, ein kurzwelliges hoher Intensität und ein längerwelliges niederer Intensität. Das kurzwellige wird nach *Burawoy*[2] als K-Band oder nach *Kasha*[3] als π—π^*-Übergang bezeichnet, das langwellige als R-Band bzw. als n—π^*-Übergang. Wir wollen hier im Anschluß an unsere erste Arbeit *Burawoys* Nomenklatur beibehalten.

Das R-Band zeigt bei o- und p-Chinol-acetaten in unpolaren Lösungsmitteln wie Hexan eine Feinstruktur, die als Überlagerung der CO-Valenzschwingung des angeregten Zustandes mit dem Elektronenübergang zu interpretieren ist. Diese Deutung wird durch den Abstand der Teilmaxima entsprechend einer Streckschwingung der C—O-Einfachbindung sowie durch die Bandenkontur des R-Bandes — welche nach dem *Franck-Condon*-Prinzip für eine erhebliche Bindungslockerung im angeregten Zustand spricht — gestützt. Eine solche Feinstruktur im R-Band des UV-Spektrums tritt bei endocyclischen konjugierten Ringketonen fast durchwegs auf[4], nicht hingegen bei aliphatischen Ketonen oder exocyclisch konjugierten Ringketonen. Ausnahmen von dieser Regel werden in Fällen beobachtet, wo entsprechende Substituenten durch niederfrequente Schwingungen ein Verschmieren der Aufspaltung bewirken können; dies ist z. B. bei 2-Hydroxy-o-chinoldiacetaten der Fall[1]. Solche Unterschiede im R-Band der Spektren verschiedener Ketone können im Rahmen von Konstitutionsfragen von erheblicher Bedeutung werden.

Geht man von einem unpolaren Lösungsmittel zu einem polaren wie Alkohol über, so verschwindet die Feinstruktur der R-Bande, zusätzlich wird die Bande nach Blau verschoben.

Die Ursache des Unterschiedes zwischen Alkohol- und Hexanspektrum von Ketonen ist viel diskutiert worden. *McConnell*[5] zieht zur Erklärung der Blauverschiebung der R-Bande in polaren Lösungsmitteln Vorstellungen über die Solvatationsenergie im Grundzustand und angeregten Zustand heran. *Brealey* und *Kasha*[6] nahmen eine Brückenbindung zwischen Carbonylgruppe und Alkohol an und untersuchten den Einfluß von Wasserstoff-brückenbindungen auf das R-Band am Beispiel des Benzophenons. Sie konnten überzeugend demonstrieren, daß die OH-Gruppe des Alkohols an die C=O-Gruppe assoziiert und daß diese Assoziation sowohl für die Blauverschiebung als auch für die Verschmierung der Banden einer Feinstruktur überwiegend verantwortlich ist.

Wir haben untersucht, welche Aussagen man über diese Frage aus dem spektralen Verhalten der Chinolacetate erhalten kann. Um den

---

[2] *A. Burawoy*, J. Chem. Soc. [London] **1939**, 1177.
[3] *M. Kasha*, Disc. Faraday Soc. **9**, 14 (1950).
[4] *Y. R. Naves* und *G. Papazian*, Helv. Chim. Acta **25**, 1023 (1942).
[5] *H. McConnell*, J. Chem. Phys. **20**, 700 (1952).
[6] *G. J. Brealey* und *M. Kasha*, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 4462 (1955).

Einfluß der Dielektrizitätskonstanten auf die Lage und die Feinstruktur des R-Bandes zu ermitteln, haben wir Mesityl-o-chinolacetat in Hexan, Cyclohexan, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Dioxan, Pyridin und Acetonitril — also Lösungsmittel mit einem DK-Bereich von 2 bis 39 — im interessierenden Wellenlängenbereich der R-Bande vermessen. Das Er-

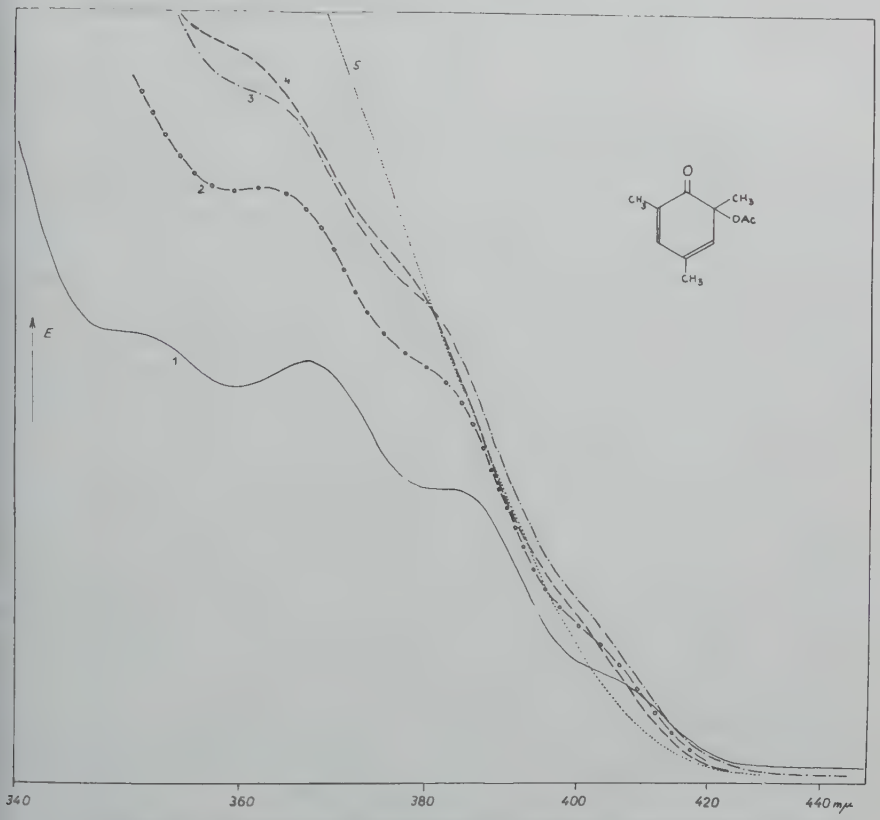


Abb. 1. R-Band von 2,4,6-Trimethyl-o-chinolacetat in verschiedenen Lösungsmitteln 0,013 Mol/l

1 ..... Cyclohexan
2 ..... Dioxan
3 ..... Pyridin
4 ..... Acetonitril
5 ..... Äthanol

gebnis dieser Messungen ist in der Abb. 1 wiedergegeben. Man kann daraus entnehmen, daß mit zunehmender DK des Lösungsmittels erstens die Feinstruktur immer schwächer ausgeprägt ist, zweitens die Maxima und Wendepunkte der Feinstrukturbanden nach Blau verschoben werden und drittens damit auch ein Anstieg der Extinktion der Teilmaxima verbunden ist. Bemerkenswert in diesem Zusammenhang erscheint, daß im Acetonitril mit einer DK von 38,8 eine allerdings nur mehr schwach aus-

geprägte Feinstruktur in Form schwacher Inflexionen immer noch zu beobachten ist. Berücksichtigt man, daß Äthanol eine DK von 25, tert. Butylalkohol, wo prinzipiell analoge Beobachtungen gemacht wurden, eine DK von 11,4 hat, so kommt man zu dem Schluß, daß die DK für die Verschmierung der Feinstruktur des R-Bandes von sekundärer Bedeutung ist und demnach die Assoziation von primärer Bedeutung sein muß; sie ist als eine intermolekulare Wasserstoff-brückenbindung zwischen Ketonsauerstoff und dem Wasserstoff der Hydroxylgruppe anzunehmen.

Ein weiteres wichtiges Ergebnis zur Frage des Einflusses der Wasserstoff-brückenbindung auf das R-Band der UV-Spektren liefern die Chinole, worauf wir bereits kurz in unserer ersten Arbeit verwiesen haben[1]. Danach zeigen p-Chinole im Bereich der Elektronenanregung gleiches spektrales Verhalten wie die p-Chinolacetate. Die o-Chinole, die, wie das IR-Spektrum eindeutig beweist, eine intramolekular assoziierte OH-Gruppe enthalten, unterscheiden sich hingegen charakteristisch von den o-Chinolacetaten: Hier zeigt die R-Bande in Hexanlösung keine Aufspaltung. Diese Tatsache beweist, daß eine Wasserstoff-brückenbindung allein, unabhängig vom Wert der DK des Lösungsmittels, die Feinstruktur im R-Band vollständig zerstören kann.

Was eine zu erwartende Blauverschiebung des R-Bandes von 2,3,5-Trimethyl-o-chinol[7] gegenüber dem des analogen Chinolacetates (beide in Hexan gemessen) betrifft, so ist darüber eine eindeutige Aussage kaum möglich, da ein Vergleich der Wellenlängen des Wendepunktes beim Chinol mit denen der Maxima des Chinolacetates, oder eines Mittelwertes davon unzulässig erscheint. Um auch Einblick in die Lage des Assoziationsgleichgewichtes Keton (Chinolacetat) + Alkohol $\rightleftharpoons$ Assoziat zu gewinnen, wurden die UV-Spektren mehrerer Chinolacetate in Mischungsreihen Äthanol-Tetrachlorkohlenstoff verschiedener Alkoholkonzentration aufgenommen. Dabei war festzustellen, daß die Feinstruktur der R-Bande mit zunehmender Alkoholkonzentration immer schwächer ausgeprägt ist und bei 10—30 Vol.% Alkohol praktisch keine Struktur mehr beobachtet wird, die Wellenlänge der einzelnen Maxima bzw. Wendepunkte nicht oder nur wenig verändert wird.

Brealey und *Kasha* verwendeten in ihrer zitierten Arbeit[6] über die Assoziation bei Benzophenon Hexan-Äthanolgemische, während wir Tetrachlorkohlenstoff als unpolare Komponente benützten, um direkte Vergleiche mit den im IR gewonnenen Ergebnissen ziehen zu können.

[7] Dieses Chinol wurde bisher als 2,4,6-Trimethyl(= Mesityl-)-o-chinol angesehen. Über den Beweis der Konstitution als 2,3,5-Trimethyl-o-chinol wird an anderer Stelle berichtet werden. (*J. Derkosch* und *W. Kaltenegger* Mh. Chem. **90,** im Druck (1959).

Der Nachteil unseres Verfahrens liegt darin, daß die Feinstruktur in den Spektren der Chinolacetate ein reinem Tetrachlorkohlenstoff so wenig ausgeprägt ist, daß die Festlegung der nur mehr als Wendepunkte beobachtbaren Teilmaxima mit einer beträchtlichen experimentellen Unsicherheit behaftet ist, die in den Alkoholmischungen naturgemäß noch weiter erhöht wird. Der obigen Feststellung, daß sich die Lage der Maxima und Wendepunkte nicht oder nur wenig ändert, kann daher kein zu großes Gewicht beigemessen werden. Ähnliche Überlegungen gelten bezüglich des Zusammenhanges zwischen Extinktion und Alkoholkonzentration. Die Änderungen der Extinktion sind so gering, daß die Meßfehler von gleicher Größenordnung werden und die Ergebnisse daher keineswegs quantitativ interpretierbar sind.

Immerhin darf aus der Veränderung der Feinstruktur in der Mischungsreihe Alkohol-Tetrachlorkohlenstoff aber noch ein weiterer Schluß gezogen werden. In der 1proz. alkoholischen Lösung (einprozentig, bezogen auf die Mischung Alkohol-Tetrachlorkohlenstoff), in der das Molverhältnis Chinolacetat zu Alkohol etwa 1:10 bis 1:100 beträgt — wobei die Alkoholmoleküle als monomer in Rechnung gesetzt wurden — ist die Feinstruktur noch deutlich zu sehen; bei einem Molverhältnis von 1:1000 etwa ist die Feinstruktur praktisch verschwunden. Berücksichtigt man noch, daß die Alkoholmoleküle in den konzentrierteren Lösungen sicher nur teilweise monomer vorliegen — der molare Überschuß von Alkohol gegenüber Chinolacetat mit steigender Konzentration also nicht linear ansteigt — so kann man qualitativ folgern, daß das Assoziationsgleichgewicht keineswegs extrem auf einer der beiden Seiten des Gleichgewichtes liegt. Eine Schätzung der Verhältnisse läßt eine Gleichgewichtskonstante in der Größenordnung von 1 erwarten, das heißt mit anderen Worten, daß die Assoziatbildung mit Alkohol gegenüber dem freien Keton eher benachteiligt ist. Aus den oben angedeuteten erheblichen experimentellen Fehlermöglichkeiten bei der Bestimmung der Extinktion von Wendepunkten erscheint es praktisch aussichtslos, zu quantitativen Resultaten über den Assoziationsgrad Chinolacetat-hydroxylgruppenhaltiges Lösungsmittel zu gelangen. Schon jetzt sei kurz erwähnt, daß die weiter unten beschriebenen IR-Untersuchungen zu qualitativ damit übereinstimmenden Schlüssen kommen lassen.

Auf Grund der geschilderten Ergebnisse der UV-Spektren ist zu folgern, daß die DK des Lösungsmittels wohl einen gewissen Einfluß auf die Feinstruktur der R-Bande hat, daß aber zur Erklärung des spektralen Verhaltens von Ketonen in OH-gruppen-hältigen Lösungsmitteln eine Wasserstoffbrückenbindung angenommen und dieser auch gegenüber dem Einfluß der DK die überragende Bedeutung zugemessen werden muß. Die folgende Tab. 1 soll nochmals einen kurzen Überblick der Ergebnisse gewähren.

Tabelle 1

Charakteristik des Lösungsmittels	Feinstruktur beobachtet	Beispiel
DK klein, keine H-Brücken	ja	Chinolacetate in Hexan
DK klein, H-Brücken	nein	o-Chinole in Hexan
DK groß, keine H-Brücken .	schwach	Chinolacetate in Acetonitril
DK groß, H-Brücken	nein	Chinolacetate in Äthanol

Es war nun von großem Interesse, die aus den UV-Spektren gewonnenen Erkenntnisse mit denen zu vergleichen, die sich aus den IR-Spektren der Chinolacetate gewinnen lassen. Die Existenz von Wasserstoffbrücken kann IR-spektroskopisch aus den Verschiebungen der Valenz-

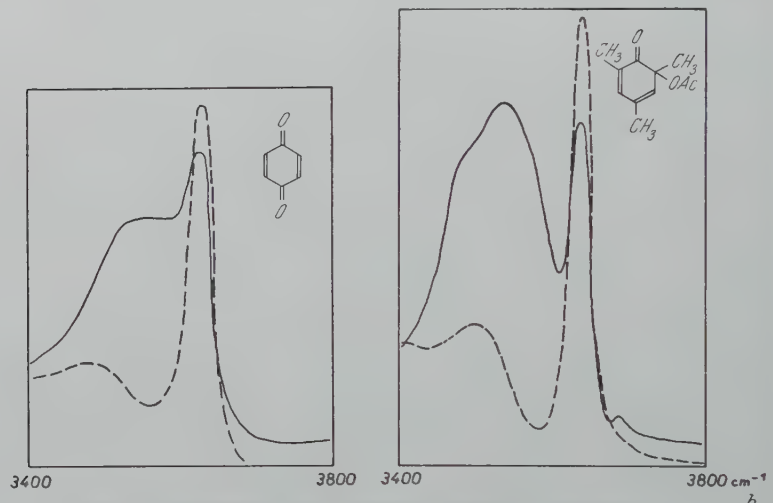


Abb. 2. ν-OH-Schwingung bei Assoziation mit Carbonylverbindungen
a ... p-Benzochinon b ... 2,4,6-Trimethyl-o-chinolacetat
— — — — — Äthanol in CCl_4
———— a, bzw. b in Äthanol CCl_4 bei gleicher Konzentration

frequenzen der an der Wasserstoff-brückenbildung beteiligten Gruppen, in unserem Fall der OH und C=O, gegenüber ihrem normalen Wert (wo sicher eine Brückenbindung auszuschließen ist) nachgewiesen werden. Die ν—OH des Donormoleküls spricht hierbei empfindlicher an als die ω—C=O des Acceptormoleküls[8]. Die H-Brücke besteht zwischen dem Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe und dem nichtanteiligen Elektronenpaar des Ketosauerstoffs, die Bindung O—H wird erheblich stärker beeinflußt als die Bindung C=O.

Zur Prüfung des Einflusses der Wasserstoffbrückenbindung auf die

[8] *S. Searles, M. Tamres* und *G. M. Barrow*, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 71 (1953).

ν—OH-Frequenz haben wir eine verd. Lösung von Äthanol in Tetrachlorkohlenstoff mit einer gleichen Lösung, die zusätzlich noch ein Chinolacetat enthielt, im 3 μ-Gebiet verglichen[6]. Wie aus der Abb. 2b zu ersehen ist, wird dabei die Intensität der freien ν –OH (bei ca. 3640 cm^{-1}) erheblich verringert, während eine starke, der assoziierten ν—OH entsprechende Bande bei ca. um 100 cm^{-1} kleineren Wellenzahlen neu auftritt. Die dabei zwischen den einzelnen Chinolacetaten gefundenen Unterschiede sind geringfügig. Dieser Befund entspricht vollkommen den im UV gewonnenen Ergebnissen, daß Chinolacetate mit OH-gruppenhältigen Lösungsmitteln Assoziate bilden.

Der Einfluß einer Wasserstoffbrückenbindung auf die C=O-Valenzschwingung bewirkt im Sinne des oben Gesagten eine kleinere Erniedrigung, nämlich um 5—25 cm^{-1}. Wir haben eine größere Anzahl Chinolacetate und verwandter Verbindungen in einer CCl_4—C_2H_5OH-Mischung (1:1 Vol.) (im folgenden mit LM-I bezeichnet) im Doppelbindungsgebiet vermessen und konnten feststellen, daß man die Chinolacetate nach ihrem Verhalten in diesem Lösungsmittelgemisch in zwei Gruppen einteilen kann. Die eine Gruppe (A) umfaßt solche, die in CCl_4-Lösung und in LM-I die gleiche oder zumindest angenähert gleiche Lage der konjugierten CO-Frequenz aufweisen ($\Delta\nu' = 0 - 3$ cm^{-1}, siehe z. B. Abb. 3e); die andere (B) jene Verbindungen, deren ω-C=O in LM-I deutlich niedriger liegt gegenüber der CCl_4-Lösung ($\Delta\nu' = 7 - 15$ cm^{-1}, siehe z. B. Abb. 3d). Die Ergebnisse sind neben anderen in der Tab. 2 zusammengestellt.

In den meisten Fällen war die Flanke der C=O-Bande auf der einen Seite merklich flacher als auf der anderen, und zwar bei den unverschobenen Banden — also jenen Banden, die in LM-I und CCl_4 an der gleichen Stelle liegen — auf der langwelligen (niederfrequenten), bei den verschobenen auf der kurzwelligen Seite. In manchen Fällen waren die Abflachungen zu mehr oder weniger stark ausgeprägten Schultern verstärkt. Diese Beobachtungen sind wohl so zu deuten, daß in allen Fällen ein Gleichgewicht Keton + Alkohol ⇌ Assoziat vorliegt und das die Form der Bande bei der an sich geringen Bandenverschiebung entscheidend beeinflußt.

Das charakteristische Strukturmerkmal der Verbindungen der Gruppe A mit $\Delta\nu' \simeq 0$ ist die substituierte 6-Stellung bei den o-Chinolacetaten und die substituierte 2- und 6-Stellung bei den p-Derivaten. Das heißt also, daß die o- und o'-Stellungen zur C=O-Gruppe bei den Substanzen dieser Gruppe Substituenten tragen. Es liegt nahe, diesen Effekt als sterische Hinderung der Assoziation zu deuten und die verschobene Bande dem Assoziat, die unverschobene hingegen der freien Carbonylverbindung zuzuordnen. Die Abflachungen und Schultern in den Bandenflanken wären im Sinne des oben Gesagten als Hinweis darauf zu deuten, daß

Tabelle 2

Verbindung	ω—C=O d. CH_3COO— in LM—I		CCl_4	(konj.) ω—C=O LM—I	CCl_4	C=C LM—I	C
2-Methyl-o-chinolacetat	1730	1749	1752	1680	1687	1634	16
2,4,6-Trimethyl-o-chinolacetat	1728	1744	1742	1676	1677	1658	16
2,3-Dimethyl-o-chinolacetat	1729	1748	1748	1675	1684	1640	16
2,4-Dimethyl-o-chinolacetat	(1731)	1746	1748	1679	1689	1658	16
2,5-Dimethyl-o-chinolacetat	(1732)	1753	1752	1668	1682	1649	16
2,6-Dimethyl-o-chinolacetat		1744	1744	1679	1679	1645	16
2-Methyl-6-tert.-butyl-o-chinolacetat	1730	1744	1744	1680	1679	1644	16
2,6-Di-tert.-butyl-o-chinolacetat*	1732	1747	1747	1677	1678	1657	16
2,3,5-Trimethyl-o-chinolacetat		1749	1750	1678	1686	1636	16
2-Phenyl-o-chinolacetat	1736	1749	1750	1675	1689	1625	16
1-Methyl-1,2-naphthochinolacetat	1732	1749	1750	1687	1687		
1-Methyl-1,2-naphthochinol				1681	1681		
2,3,5-Trimethyl-o-chinol				1667	1671	1644	16
4-Methyl-p-chinolacetat	1735	1758	1758	1666	1674	1628	16
4-Phenyl-p-chinolacetat	(1739)	1759	1759	1667	1672	1629	16
2,4,6-Trimethyl-p-chinolacetat		1744	1743	1677	1680	1639	16
4-Methyl-p-chinol				1669	1682	1640	16
2,4,6-Trimethyl-p-chinol				1674	1673	1639	16
6,6-Dimethyl-cyclohexadien-(2,4)-on-(1)				1657	1666	1629	16
4-Methyl-4-dichlormethyl-cyclohexadien-(2,5)-on-(1)				1668	1679	1630	16
2-Hydroxy-o-chinoldiacetat				1692	1702		
4-Methyl-2-hydroxy-o-chinoldiacetat				1693	1705		
4,5-Dimethyl-2-hydroxy-o-chinoldiacetat				1683	1690		
6-Methyl-2-hydroxy-o-chinoldiacetat				1693	1694		
4,6-Dimethyl-2-hydroxy-o-chinoldiacetat				1696	1697		
p-Benzochinon				1665	1665		
2,3-Dimethyl-p-benzochinon				1650	1650		
Bromanil				1680	1682		
2,2′,6,6′-Tetra-tert.-butyl-diphenochinon				1597	1598		
Aceton				1711	1718		
Di-isopropylketon				1705	1713		
Pinakolin				1702	1710		
Diacetyl-äthylen				1686	1687		
Crotyliden-aceton				1664	1673		
Mesityloxyd				1681	1693		
Cyclohexanon				1703	1713		
Cyclohexen-(2)-on-(1)				1666	1689		
Menthon				1701	1711		
Pulegon				1684	1684		
Acetophenon				1679	1692		
Benzophenon				1664	1664		
Fluorenon				1720	1721		
Dibenzylidenaceton				1669	1676		

* Reinheitsgrad unbekannt

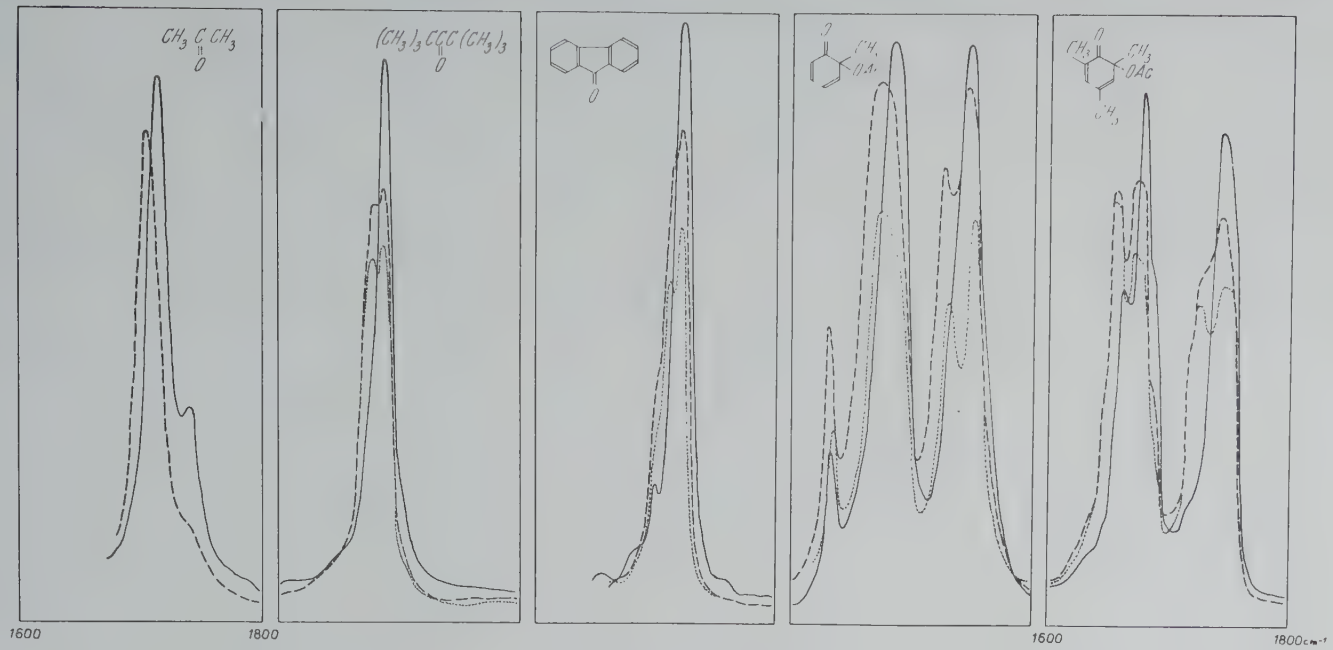
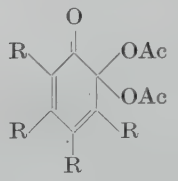


Abb. 3. Verschiebung der ω-C = O—Schwingung von Carbonylverbindungen in alkoholischen Lösungen
———— Lösung in Tetrachlorkohlenstoff; — — — — — Lösung in Tetrachlorkohlenstoff-Äthanol 1 : 1 (LM-I); ..... Lösung in Äthanol

a ..... Aceton
b ..... Pivalon
c ..... Fluorenon
d 2-Methyl-o-chinolacetat
e 2,4,6-Trimethyl-o-chinolacetat

auch bei „Hinderung" ein Gleichgewicht der Assoziation vorliegt. Es sei noch erwähnt, daß die Lage bzw. Aufspaltung der ω-C=O der Acetatgruppe (vgl. Tab. 2) ebenfalls eindeutig für ein Gleichgewicht Keton-Assoziat spricht. Qualitative Schätzungen führen zu einer analogen Lage des Gleichgewichtes wie aus den UV-Spektren.

Wir haben unsere Untersuchungen auch auf andere Derivate der Cyclohexadienone ausgedehnt, wie z. B. die Diacetate III, und konnten

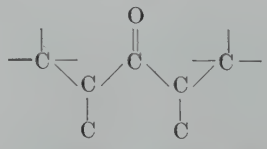


III

auch bei diesen feststellen, daß stets dann, wenn o- und o′-Stellung durch Substituenten besetzt waren, die Lage der C=O-Frequenz in Tetrachlorkohlenstoff und LM-I gleich waren. War hingegen mindestens eine der beiden o-Stellungen durch ein H-Atom besetzt, dann war die ω-C=O-Frequenz in LM-I gegenüber CCl_4 zu kleineren Wellenzahlen verschoben. Allerdings treten bei einigen der zuletzt genannten Verbindungen oder verwandten davon Komplikationen auf, die eine Deutung der Banden erschweren. So zeigt 4-Methyl-4-dichlormethyl-cyclohexadien-(2,5)-on-(1) in CCl_4 zwei annähernd gleich starke Banden bei 1668 und 1679 cm^{-1}, von denen die höherfrequente in LM-I verschwindet. Auf diese Weise kann z. B. diese Verbindung noch eindeutig der Gruppe B zugeordnet werden.

Um die Vorstellung einer „sterischen Hinderung" der Assoziation bei Cyclohexadienonen, welche zur CO-Gruppe o,o′-disubstituiert sind, zu überprüfen, haben wir das Verhalten auch anderer Ketone gegenüber Alkohol untersucht. Das Ergebnis ist ebenfalls in der Tab. 2 zusammengestellt.

Das Gerüst der Chinolacetate der Gruppe A wird durch die nebenstehende Skizze, soweit es die Umgebung der CO-Gruppe betrifft, wiedergegeben. Demnach wäre modellmäßig zu erwarten, daß immer dann,



wenn ein Keton eine solche Struktur besitzt, bzw. eine solche Konformation einnehmen kann, eine Hinderung der Assoziation beobachtbar sein

müßte. Beim Fluorenon liegt eine der Gruppe A analoge Struktur der Umgebung der CO-Gruppe vor, und tatsächlich ist dort nur eine schwache, als Schulter auftretende verschobene Bande (vgl. Abb. 3c) beobachtbar. Aber auch das kaum eben gebaute Benzophenon zeigt keine verschobene Bande in LM-I, was mit der einfachen Vorstellung einer räumlichen Hinderung nicht erklärbar ist. Wohl kann man beim Benzophenon die zweifellos gegenüber aliphatischen Ketonen stark erniedrigte Basizität des Carbonylsauerstoffs dafür verantwortlich machen, aber unseres Erachtens reicht dieser Effekt nicht vollständig zur Erklärung aus. Wie weiter unten ausgeführt, zeigen auch manche aliphatische Ketone neben der verschobenen Bande noch eine unverschobene, die auf eine Behinderung der Assoziation hindeutet, wobei z. B. gegenüber Aceton keine Basizitätsänderungen des Carbonylsauerstoffs in Betracht zu ziehen wären. Wieweit demnach neben dem dominierenden energetischen Anteil des Assoziationsgleichgewichtes auch ein entropischer — von der räumlichen Anordnung der Substituenten abhängiger — Anteil eine Rolle spielt, kann aber ohne Kenntnis der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante nicht beantwortet werden.

Wie bereits kurz erwähnt, haben wir eine Reihe aliphatischer und alicyclischer, gesättigter und ungesättigter Ketone in den Kreis unserer Betrachtungen miteinbezogen; die entsprechenden Ergebnisse bilden einen Teil der Tab. 2. Bei Pivalon, Pinakolin, Menthon und Cyclohexenon liegt das Assoziationsgleichgewicht so, daß neben der verschobenen Bande auch die unverschobene Bande auftritt. In der Tab. 2 ist nur die verschobene Bande, wenn sie überhaupt auftritt, unter der Spalte LM-I angeführt. Zum Teil wird man auch hier die unvollständige Assoziation mit rein energetischen Betrachtungen, wie sie für das Benzophenon noch in Betracht kämen, die Unterschiede der Assoziation bei so ähnlich gebauten Verbindungen wie 4-Methyl-p-chinolacetat und 2,4,6-Trimethyl-p-chinolacetat oder Diisopropylketon und Pinakolin nicht restlos erklären können, da, wie bereits oben erklärt, die Basizität des Carbonylsauerstoffs dabei nur wenig verändert wird. Es scheint also nicht unberechtigt, entropische Effekte zur Erklärung in Erwägung zu ziehen.

Wir haben noch einige der Verbindungen, die in LM-I zwei CO-Banden aufweisen, in reinem Alkohol und in CCl_4—C_2H_5OH-Mischungen verschiedener Äthanolkonzentration vermessen und konnten feststellen, daß in reinem Alkohol die verschobenen Banden intensiver und die unverschobenen schwächer als in LM-I sind, während in den Mischungen niedriger Alkoholkonzentration das Intensitätsverhältnis in der entgegengesetzten Weise verschoben ist. Diese Ergebnisse sind z. T. aus der Abb. 3 ersichtlich. Eine ganz analoge Abhängigkeit der Bandenintensität der verschobenen und unverschobenen Absorption von der Alkoholkonzentration des Lösungsmittelgemisches beobachtet man auch bei den

leicht assoziierenden Ketonen, wenn dem Tetrachlorkohlenstoff entsprechend wenig Alkohol zugesetzt wird. Bei relativ niedrigen Alkoholkonzentrationen verschwindet auch hier die verschobene Bande in zunehmendem Maß.

Schließlich haben wir unsere Messungen auf Chinone ausgedehnt, wobei aus Gründen der Beständigkeit ausschließlich p-Chinone untersucht wurden. Wie ebenfalls aus Tab. 2 ersichtlich, zeigen Chinone in LM-I keinen sichtbaren Effekt an der ω-C=O. Analoge Versuche, wie bei den Chinolacetaten, ergeben aber auch bei den Chinonen im 3 μ-Gebiet ein ähnliches Bild (vgl. Abb. 2a). Dieser Befund deutet darauf hin, daß Verschiebungen im Gebiet der Valenzfrequenz der Donorgruppe —OH— keineswegs parallel mit einer entsprechenden der Acceptorgruppe C=O zu gehen brauchten. Ähnlich wie bei Benzophenon wird man die Basizität der Carbonylsauerstoffe als niedrig ansehen müssen, so daß die prinzipiell eintretende Assoziation wohl an der ν-OH, nicht aber an der ω-C=O nachweisbar ist. Ein ähnlicher Fall liegt schließlich beim Diacetyläthylen vor.

Eine Klärung der genauen konstitutionsbedingten Verhältnisse bei der Assoziation von H-Donatoren an Carbonylgruppen wird auch durch Versuche über die Assoziation von D_2O an eine Reihe verschieden strukturierter Ketone und Chinone nicht erbracht. Aus experimentellen Gründen war die Verwendung von H_2O wegen dessen starker Eigenabsorption im 6 μ-Gebiet ausgeschlossen. Diese Versuche zeigen wohl, daß mit schwerem Wasser selbst in solchen Fällen eine Verschiebung der CO-Frequenz zu beobachten ist, wo in Alkohol nicht einmal eine Bandenaufspaltung beobachtbar ist, ausgenommen die p-Chinone. Es darf aber nicht außer acht gelassen werden, daß schweres Wasser einen erheblich stärkeren Donator darstellt als Alkohol, die energetischen Verhältnisse hier also mit denen bei der Alkoholassoziation an Ketone nicht ohne weiters verglichen werden können. Abschließend sei erwähnt, daß selbstverständlich auch die ω-C=O der Acetatgruppe durch D_2O erheblich verschoben wird.

Wir betrachten alle diese Ergebnisse als einen Beweis dafür, daß die in alkohol. Lösungen von Carbonylverbindungen auftretenden zwei ω-C=O-Frequenzen zwei verschiedenen Molekülformen entsprechen, der freien, nicht assoziierten Carbonylverbindung und dem Assoziat. Diese Ansicht stellt vielleicht eine gewisse Präzisierung der Ansichten *Bellamys*[9] hinsichtlich der CO-Frequenzen von Carbonylverbindungen in Alkohol als Lösungsmittel dar.

Aus dem Verhalten der ω-C=O in Ketonen gegenüber hydroxylgruppenhaltigen Lösungsmitteln kann eine Aussage über die Nachbar-

[9] *L. J. Bellamy* und *R. L. Williams*, Trans. Faraday Soc. **55**, 14 (1959).

schaft der CO-Gruppe gemacht werden, die in der Tab. 3 kurz zusammengestellt seien.

Tabelle 3

Unter Zusatz von Alkohol	Lage der ω-C=O der Carbonylgruppe deutet auf	
	konjugiert ungesättigte CO-Gruppe	gesättigte CO-Gruppe
Keine Verschiebung der CO-Frequenz	Chinone, aromatische Ketone, oder räumlich ausgedehnte Gruppen am α- und α′-C-Atom zur CO-Gruppe	Räumlich ausgedehnte Gruppen am α- und α′-C-Atom zur CO-Gruppe
Verschiebung der CO-Frequenz	Keine räumlich ausgedehnten Gruppen am α- und α′-C-Atom aliphatischer oder fett-aromatischer CO-Gruppen	Keine räumlich ausgedehnten Gruppen am α- und α′-C-Atom der CO-Gruppe

Die UV-Spektren wurden überwiegend mit einem Beckman-Spektrometer DK-1* gemessen, die IR-Spektren mit einem Perkin-Elmer Spektrometer Modell 21 mit CaF_2-Optik**, als Küvetten für die Messungen der Alkohollösungen sowie der Lösungen in schwerem Wasser verwendeten wir solche mit Bariumfluoridfenstern.

* Für die leihweise Überlassung des Gerätes danken wir den Fa. Beckman-München, und Inula, Wien.

** Die Beschaffung dieses Gerätes erfolgte dankenswerter Weise aus Mitteln der Rockefeller Foundation.

Acylderivate cyclischer Verbindungen. 10. Mitt.:[1]

Acylierung des Bis-cyclopentadienyl-osmiums[2]

Von

R. Riemschneider

Aus der Freien Universität Berlin-Dahlem[3]

(Eingegangen am 31. Juli 1959)

Bis-cyclopentadienyl-osmium (I), ein Ferrocen-Analoges, haben wir in unsere Untersuchungen über die Acylierung metallorganischer Verbindungen vom Typ $Me(C_5H_5)_2$[4], $C_5H_5Me(CO)_3$[5] und $C_6H_6Me(CO)_3$[6] einbezogen. Unter Bedingungen, unter denen Ferrocen und seine 1,1′-Dialkyl-substitutionsprodukte *Diacyl*derivate liefern, entstehen aus I nur *Monoacyl*derivate. Zum Beispiel erhielten wir bei der Umsetzung von I mit Acetyl-, Benzoyl- oder p-Chlorbenzoyl-chlorid in Gegenwart von $AlCl_3$: Acetyl-I, Benzoyl-I, p-Chlorbenzoyl-I. Durch Umsatz mit Adipinsäure-dichlorid ließen sich 2 Moleküle I verknüpfen. Am Beispiel des Benzoyl-I konnten wir zeigen, daß die Acyl-I-derivate mit Grignardverbindungen unter Carbinolbildung reagieren.

Experimenteller Teil

Für sämtliche Versuche wurde ein farbloses Bis-cyclopentadienyl-osmium (I) vom Schmp. 226—227° verwendet. Die Zersetzungstemp. von I

[1] 9. Mitt. dieser Reihe, Mh. Chem. **90**, 579 (1959).

[2] Gleichzeitig 3. Mitt. der Reihe „Ferrocen und verwandte Verbindungen"; 2. Mitt., Dtsch. Bundes-Patentanm. R 20 398 IVb/12o vom 24. 1. 1957; 1. Mitt., l. c.[4].

[3] Anschrift für den Schriftverkehr: Prof. Dr. *R. Riemschneider*, Berlin-Charlottenburg 9, Bolivarallee 8.

[4] *R. Riemschneider* und *D. Helm*, Chem. Ber. **89**, 155 (1956). Frühere Literatur: *R. B. Woodward*, *M. Rosenblum* und *M. C. Whiting*, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 3458 (1952).

[5] Über Methylcyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl vgl. z. B. *R. Riemschneider* und *H.-G. Kassahn*, Z. Naturforsch. **14 b**, 348 (1959).

[6] 6. Mitt. dieser Reihe, Mh. Chem. **90**, 571 (1959).

im guten Vakuum liegt zwischen 530 und 545°, also höher als die des Ferrocens (470—475°).

Benzoyl-I: In Stickstoffatmosphäre wird zu 1 g $AlCl_3$ und 1,15 g Benzoylchlorid in 15 ml Benzol-Chlorbenzol bei 45° unter Rühren im Verlauf von 2 Stdn. eine Lösung von 0,75 g I in 35 ml Benzol-Chlorbenzol gegeben. Nach weiteren 15 Stdn. Reaktionszeit wird im Vakuum der größte Teil des Lösungsmittels abgezogen und nach erneuter Benzolzugabe zur Hydrolyse bei 0° in Wasser eingerührt. Die nach einiger Zeit abgetrennte Benzollösung wird durch Schütteln mit Bicarbonat von Benzoesäure befreit und dann mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Befreien vom Lösungsmittel durch Erwärmen im Vakuum lassen sich durch mehrfache Sublimation im guten Vakuum und durch Chromatographieren 0,62 g des gelben Benzoyl-I vom Schmp. 131—132° isolieren.

$C_{17}H_{14}OOs$ (424,2). Ber. C 48,2, H 3,31, Os 44,8.
Gef. C 48,5, H 3,39, Os 44,3.

Acetyl-I: In entsprechender Weise erhielten wir durch Einwirkung von Acetylchlorid auf I das Acetyl-I vom Schmp. 127° in einer Ausb. von 58%. Das hellgelbe Acetyl-I läßt sich durch Umkristallisieren aus heißem Wasser von beigemengtem I (das in Wasser praktisch unlöslich ist) trennen.

$C_{12}H_{12}OOs$ (362,2). Ber. C 39,7, H 3,32, Os 52,5.
Gef. C 40,0, H 3,41, Os 52,7.

Reinstes I, über dessen Herstellung an anderer Stelle berichtet wird, schmilzt bei 230° und ist beständig an der Luft. I hat das Dipolmoment Null (gemessen in Benzollösung bei 25°).

$C_{10}H_{10}Os$ (320,4). Ber. C 37,5, H 3,15, Os 59,3.
Gef. C 37,3, H 3,34, Os 58,9.

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* sei an dieser Stelle für die Förderung der vorliegenden Arbeit bestens gedankt.

Reaktionen von o-Chinolacetaten mit Diazoalkanen, 2. Mitt.:

Synthese von substituierten 5-Hydroxyindazolen

Von

G. Spiteller und F. Wessely

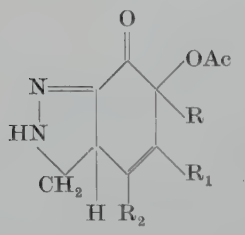
Aus dem II. Chemischen Institut der Universität Wien

Mit 1 Abbildung

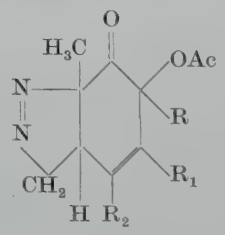
(Eingegangen am 16. Juli 1959)

o-Benzochinolacetate, die in 3,4-Stellung unsubstituiert und in Position 5 substituiert sind, addieren Diazomethan an den Stellungen 3,4 unter Bildung von Verbindungen des Typus VIII. Diese sind thermisch leicht und in guter Ausbeute in substituierte 5-Hydroxyindazole umwandelbar. Weiterhin werden einige Umsetzungen von VIII beschrieben.

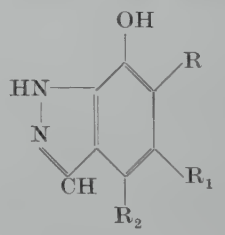
Durch Addition von Diazoalkanen an o-Benzochinol-acetate mit freier 5- und 6-Stellung werden unter Anlagerung an die der C=O-Gruppe benachbarte Doppelbindung Verbindungen der Struktur I gebildet. Ist die Stelle 6 durch eine Alkylgruppe besetzt und damit die Möglichkeit zur Ausbildung des konjugierten Systems O=C—C=N nicht gegeben,



I



II

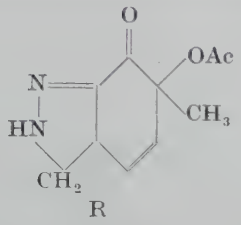


III

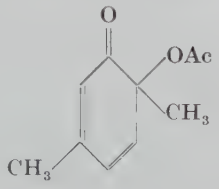
so entstehen Verbindungen vom Typus II. Die „Primärprodukte" der Struktur I spalten beim Erhitzen oder durch Alkalieinwirkung Essigsäure ab und bilden 7-Hydroxyindazole III, die Verbindungen vom

Typus II dagegen geben in der Hitze N_2 ab und es entstehen o-Chinolacetate[1].

Auch bei o-Chinolacetaten, die in 5-Stellung substituiert sind, ist die Anlagerung von Diazomethan an die der Carbonylgruppe benachbarte Doppelbindung zu Verbindungen der Konstitution IV denkbar. Bei der thermischen Zersetzung eines solchen Anlagerungsproduktes vom Typus IV kann aber weder durch Abspaltung von Essigsäure ein Hydroxyindazol, noch durch Eliminierung von N_2 ein o-Chinolacetat entstehen,



IV



V

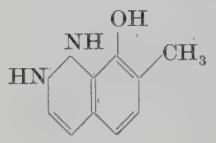
da der Kohlenstoff in Stellung 5 des ursprünglichen Chinolacetates quartär geworden ist. Für die Anlagerung von Diazomethan an das 2,5-Dimethyl-o-chinolacetat V und die thermische Zersetzung des eventuellen Reaktionsproduktes ließen sich also keine Voraussagen machen.

Das 2,5-Dimethyl-o-chinolacetat addiert ebenso wie alle anderen Chinolacetate Diazomethan und die erhaltene Verbindung unterscheidet sich in ihren Eigenschaften nicht von den „Primärprodukten" des Typus I. Lediglich die gelbe Farbe der Verbindung ist im Vergleich zu den sonst weißen Anlagerungsverbindungen von Diazomethan an Chinolacetate auffallend. Die im IR-Spektrum bei 1674 cm^{-1} auftretende Bande ist für eine konjugierte C=O-Gruppe charakteristisch und würde gemeinsam mit der bei 3337 cm^{-1} liegenden NH-Bande für die Formel IV sprechen.

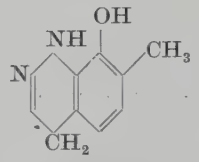
In gleicher Weise wie die Verbindungen vom Typus I verliert auch dieses „Primärprodukt" beim Erhitzen über den Schmp. auf 130° ein Mol Essigsäure und es bildet sich eine bei 267—272° unter Zers. schmelzende Verbindung, der nach der Analyse die Bruttoformel $C_9H_{10}N_2O$ zukommt. Säure- und Laugenlöslichkeit sowie die Bruttoformel machen das Vorliegen eines Hydroxyindazols wahrscheinlich. Ein 7-Hydroxyindazol konnte aber nur entstanden sein, wenn die 5-ständige Methylgruppe an irgendeine andere Stelle des Kerns gewandert wäre, so daß Aromatisierung unter Bildung eines Dimethyl-7-hydroxyindazols eintreten konnte. Unsere Verbindung schmilzt aber um 60° höher als die Dimethyl-7-hydroxyindazole, die sämtlich bekannt sind.[1]

[1] *F. Wessely, E. Schinzel, G. Spiteller* und *P. Klezl*, Mh. Chem. **90**, 96 (1959).

Da Hydroxy-cinnoline sehr hohe Schmelzpunkte haben und in ihren Eigenschaften den Hydroxyindazolen ähnlich sind[2], war es nicht auszuschließen, daß bei der thermischen Behandlung des „Primärproduktes" unter Ringerweiterung ein Dihydrohydroxy-cinnolin VIa oder VIb gebildet worden sei. Die Versuche sprachen aber eindeutig dagegen. Von einem Dihydro-



VIa



VIb

cinnolinderivat wäre zu erwarten gewesen, daß sich die Verbindung leicht hydrieren und dehydrieren läßt.

Die Verbindung erwies sich aber allen derartigen Versuchen gegenüber als sehr stabil und das Ausgangsmaterial wurde unverändert zurückerhalten. Deuten schon diese Befunde darauf hin, daß in der Verbindung vom Schmp. 267—272° kein Dihydrohydroxy-cinnolin vorlag, so wurde diese Annahme durch das Ergebnis der Acetylierung bestätigt: VIa hätte ein Triacetat, VIb ein Diacetat liefern sollen; tatsächlich wurden jedoch — je nach den Acetylierungsbedingungen — zwei isomere O,N-Diacetate erhalten, die sich mit alkohol. Schwefelsäure wieder zur Verbindung vom Schmp. 267—272° rückverseifen ließen.

Die Befunde, daß bei der thermischen Zersetzung des Diazomethananlagerungsproduktes des 2,5-Dimethyl-o-chinolacetates weder unter Methylgruppenwanderung ein 7-Hydroxyindazol noch unter Ringerweiterung ein Dihydrocinnolinderivat entstehen, ließen Zweifel aufkommen, ob überhaupt eine Addition an die der C=O-Gruppe benachbarte Doppelbindung des Chinolacetates erfolgt. Neben dieser Anlagerung ist noch eine Addition an die von der C=O-Gruppe entferntere Doppelbindung des Chinolacetates denkbar, doch war eine solche bisher noch nicht beobachtet worden. In unserem Laboratorium wurde jedoch bei dem Versuch, Malonsäurediäthylester an V anzulagern, nach der Verseifung die 2,5-Dimethyl-3-hydroxyphenylessigsäure erhalten[3], ein Ergebnis, das nur mit einer 1,6-Addition des Malonsäurediäthylesters an das Doppelbindungssystem des Chinolacetates erklärbar ist, so daß auch im Falle der Diazomethananlagerung eine „5,6-Addition" möglich erschien. Sämtliche bisher angeführten Versuchsergebnisse lassen sich nun zwangslos mit dieser Annahme in Einklang bringen:

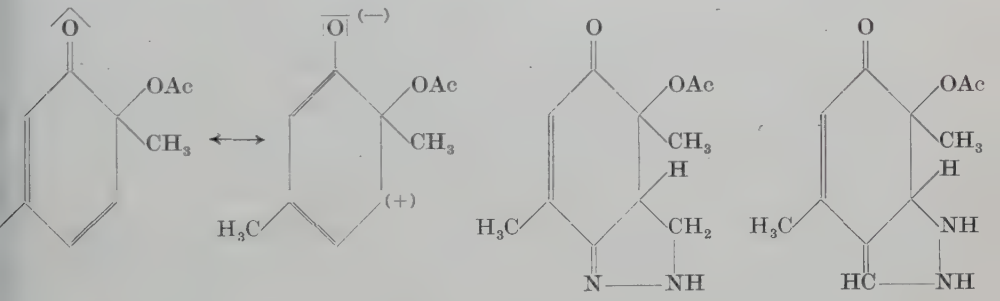
Die Übereinstimmung der Eigenschaften unseres „Primärproduktes"

[2] *J. R. Keneford, J. S. Morley* und *J. C. E. Simpson*, J. Chem. Soc. [London] **1948**, 1702; *E. J. Alford, H. Irving, H. S. Marsh* und *K. Schofield* J. Chem. Soc. [London] **1952**, 3009.

[3] *F. Langer, F. Wessely, W. Specht* und *P. Klezl*, Mh. Chem. **89**, 239 (1958).

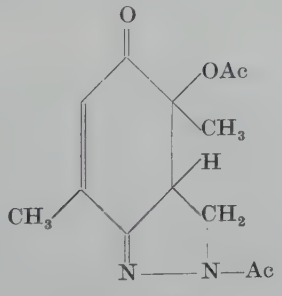
mit den früher beschriebenen, die gelbe Farbe, die im Vergleich zu der weißen der normalen Diazomethan-anlagerungsverbindungen mit der Verlängerung des chromophoren Systems um eine Doppelbindung erklärt werden kann.

Eine Entscheidung, ob die Addition des Diazomethans so erfolgte, daß der Kohlenstoff oder der Stickstoff des Diazomethanmoleküls in p-Stellung zur C=O-Gruppe des Chinolacetates steht, ließ sich aus den bisher beschriebenen Versuchsergebnissen allerdings nicht ableiten. Nach der mesomeren Grenzformel VII des 2,5-Dimethyl-o-chinolacetates V konnte jedoch erwartet werden, daß der erste Angriff des Diazomethankohlenstoffs in der Grenzstruktur $\overset{(-)}{C}H_2—\overset{(+)}{N}\equiv N$ | am C-Atom 3 von V erfolge, so daß eine Verbindung der Struktur VIII gebildet werden sollte. Es erschien sehr unwahrscheinlich, daß dem Anlagerungsprodukt die Struktur IX zukomme. Dazu hätte das Diazomethan in der Grenzstruktur $CH_2=\overset{(+)}{N}=\overset{(-)}{N}$ | reagieren müssen.



V VII VIII IX

Die Konstitution VIII des Diazomethan-anlagerungsproduktes konnte durch Acetylierung bestätigt werden: Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 60° bildete sich dabei in guter Ausbeute ein Diacetat. Dieses zeigte im IR-Spektrum eine konjugierte C=O-Gruppe (1665 cm^{-1}), eine O- (1784 cm^{-1}) und eine N-Acetyl-Gruppe (1695 cm^{-1}), jedoch keine für

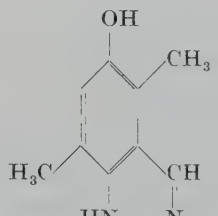


X

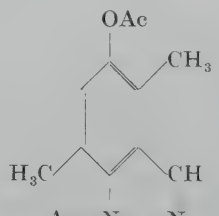
die NH-Bindung charakteristische Bande. Daher mußte die Verbindung die Struktur X haben und für das Anlagerungsprodukt war damit die Formel VIII bewiesen; eine Verbindung der Formel IX hätte bei der Acetylierung ein O,N,N′-Triacetat bilden müssen.

Für die Verbindung VIII war vorauszusehen, daß sie ebenso leicht wie die normalen „Primärprodukte" thermisch Essigsäure abspalten und dabei 4,7-Dimethyl-5-hydroxyindazol XI bilden würde. Da die bisher bekannten 5-Hydroxyindazole wesentlich höher schmelzen als die isomeren 7-Hydroxyverbindungen, ist auch der hohe Schmp. der Verbindung XI verständlich.

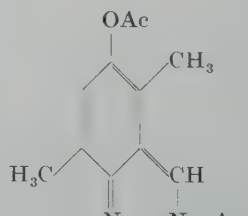
So wie bei der Acetylierung der 7-Hydroxyindazole zwei isomere Diacetate entstehen, mußte auch XI beim Acetylieren mit Essigsäureanhydrid und Pyridin in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen das O,N-Diacetat der chinoiden bzw. das der benzoiden Form bilden. Um eine Entscheidung zwischen den beiden Isomeren zu treffen, wurden die UV-Spektren der Diacetate mit jenen der isomeren 7-Hydroxyindazolderivate verglichen und für sehr ähnlich befunden, was eine weitere Stütze für das Vorliegen eines Hydroxyindazol-derivates ist. Auf Grund der Spektren (Abb. 1) kann der höher schmelzenden Verbindung (Schmp. 164—165°) die Formel eines 4,7-Dimethyl-2-acetyl-5-acetoxy-indazols XIII und der tiefer schmelzenden Verbindung (Schmp. 122—123°) die des 1-acetylierten Isomeren XII zugeordnet werden.



XI



XII



XIII

Die Struktur von XI konnte überdies mit Hilfe der spektroskopischen Vergleichsuntersuchung mit einem auf eindeutigem Weg dargestellten 5-Hydroxyindazol bewiesen werden[4].

In Kürze sei hier noch über einige Umsetzungen an VIII berichtet, die an den übrigen „Primärprodukten" bisher nicht ausgeführt wurden.

Bei kurzfristiger Einwirkung molarer Mengen n/10-KOH auf VIII wird die Acetylgruppe verseift und es entsteht XIV. Mit Essigsäureanhydrid und Pyridin behandelt gibt XIV ein Monoacetat. Da im IR-Spektrum Banden, die für eine N-Acetyl- (1655 cm^{-1}) und eine freie

[4] Über die spektroskopischen Untersuchungen werden *J. Derkosch* und *E. Rieger* an anderer Stelle gesondert berichten.

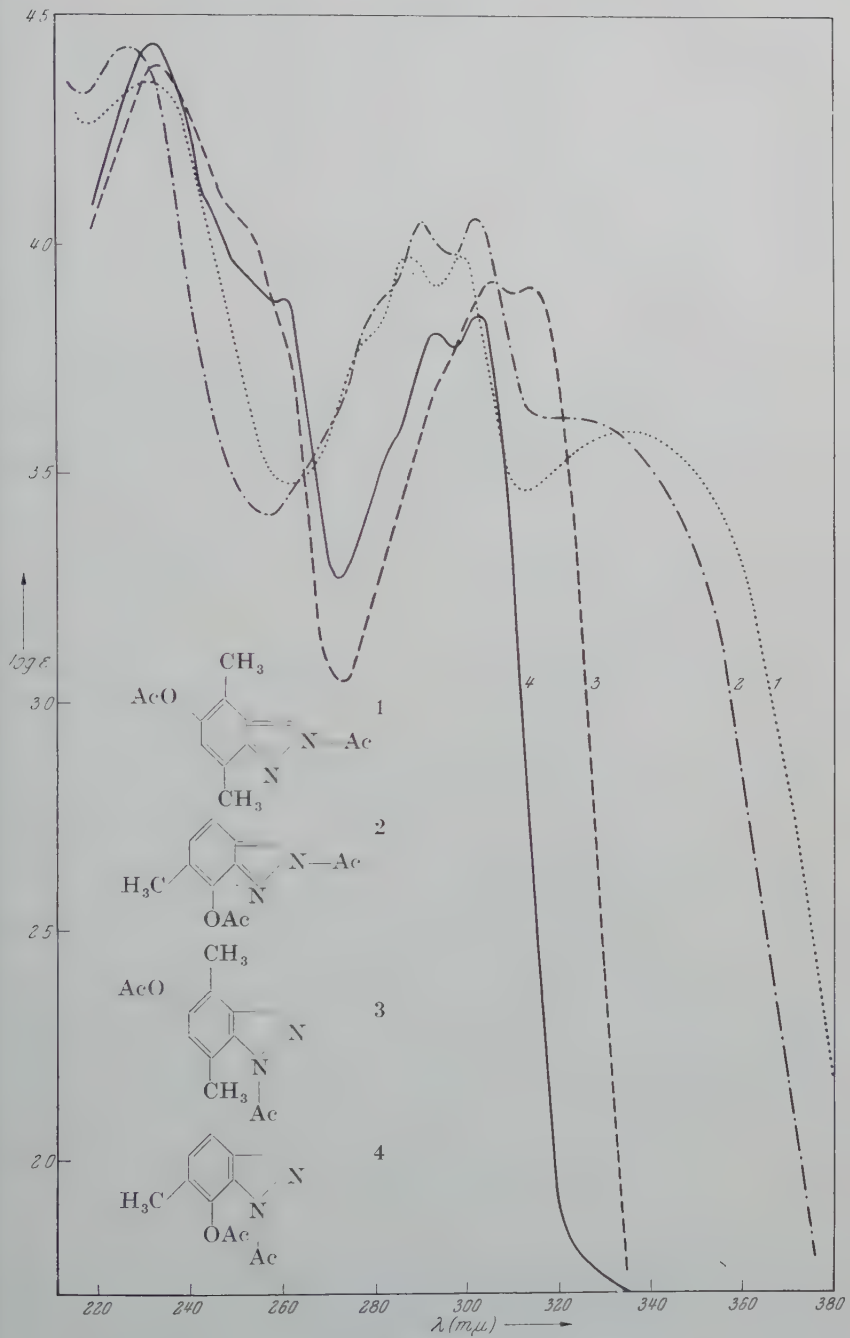
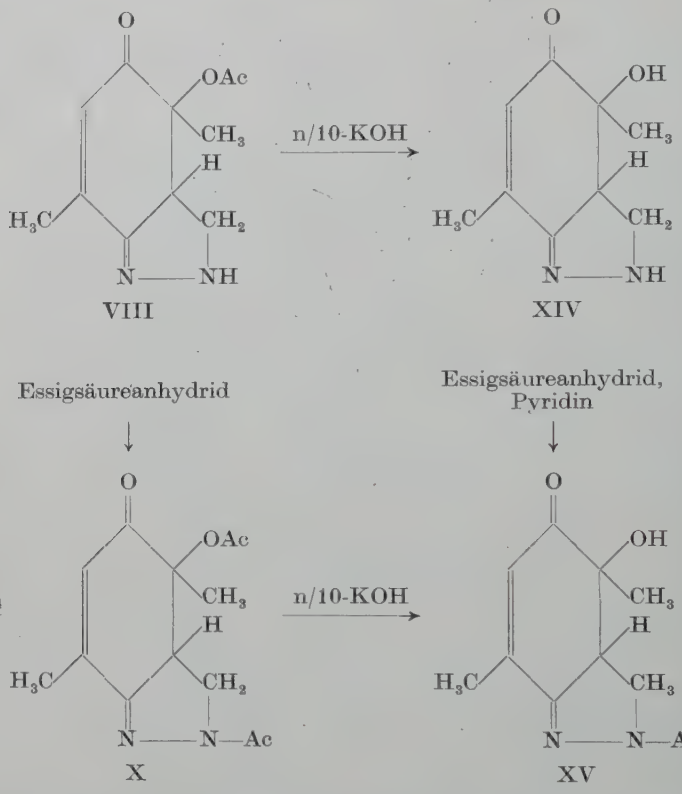

4.5
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
log ε
220
240
260
280
300
320
340
360
380
λ (mμ)
1
2
3
4
CH3
AcO
N
Ac
H3C
OAc

Abb. 1.

OH-Gruppe (3440 cm^{-1}), jedoch keine, die für eine O-Acetyl- oder NH-Gruppe sprächen, auftreten, läßt sich der Verbindung die Struktur XV zuordnen.

XV konnte auch durch Verseifung von X mit molaren Mengen n/10-KOH in guter Ausbeute dargestellt werden. Die saure Verseifung von X ergab XI.



Für die Aufnahme und Diskussion der IR- und UV-Spektren danken wir Dr. *J. Derkosch* und Frl. *E. Rieger*.

Die Analysen wurden im Mikroanalytischen Laboratorium (Dozent Dr. *G. Kainz*) des II. Chemischen Institutes ausgeführt.

Experimenteller Teil

Darstellung von VIII

Zu einer Lösung von 2,3 g V in 20 ml Äther wurden 100 ml einer frisch destillierten und getrockneten äther. Diazomethanlösung (hergestellt aus 4 g [= 3 Mol] Nitrosomethylharnstoff) zugefügt. Aus der gelb gefärbten Lösung hatten sich nach 4stdg. Stehen bei Zimmertemp. 1,35 g gelbe Kristalle in

langen Nadeln abgeschieden. Durch Einengen der Mutterlauge konnten noch 0,25 g Substanz erhalten werden (Gesamtausb. 56% d. Th.).

Die zur Analyse aus Methanol umkristallisierte Verbindung zeigte einen Schmp. von 125—127° (Zers.).

$C_{11}H_{14}N_2O_3$ (222,2). Ber. C 59,45, H 6,35, N 12,60.
Gef. C 59,98, H 6,61, N 12,84.

Die nicht kristallisierende Mutterlauge wurde am Wasserbad im Vak. zur Trockene eingeengt und der zähe, rote Rückstand wie auf S. 668 beschrieben, mit Essigsäureanhydrid in X übergeführt. Ausb. an X 0.4 g. Es ergibt sich also an identifizierten Reaktionsprodukten eine Gesamtausb. von 68% d. Th.

Darstellung des 4,7-Dimethyl-5-hydroxyindazols XI

0.5 g VIII wurden in einem kleinen Kölbchen auf 130° erhitzt. Unter lebhaftem Aufschäumen spaltete sich Essigsäure (Geruch, Prüfung mit feuchtem pH-Papier) ab. Nach 10 Min. war die Reaktion beendet, der Kolbeninhalt erstarrte und wurde mit heißem Alkohol herausgelöst. Ausb. 0,3 g (83% d. Th.). Die in Äther und Alkohol sehr schwer lösliche Verbindung wurde zur Analyse bei 190°/0,5 mm sublimiert. Die weißen Kristalle zeigten einen Schmp. von 267—272° (Zers.).

$C_9H_{10}N_2O$ (162,1). Ber. C 66,65, H 6,22, N 17,27.
Gef. MG 152,5, C 66,01, H 6,29, N 17,08.

Zur *Acetylierung* von XI wurden 200 mg in 3 ml Pyridin gelöst und 3 ml Essigsäureanhydrid zugefügt. Nach 1stdg. Stehen destillierte man das Pyridin und das überschüssige Essigsäureanhydrid ab und sublimierte den kristallin erstarrten Rückstand im Vak. (0,5 mm, 150°). Ausb. 210 mg (69% d. Th.) an XIII.

Die aus Äther umkristallisierbare Verbindung ist sehr leicht löslich in Alkohol. Sie sublimiert in langen weißen Nadeln und wurde auf diese Weise zur Analyse gereinigt. Schmp. 164—165°.

$C_{13}H_{14}N_2O_3$ (246,2). Ber. C 63,40, H 5,73. Gef. C 63,90, H 5,82.

Unter anderen Bedingungen führt die Acetylierung von XI zu XII: 200 mg XI erhitzte man mit 2 ml Pyridin und 2 ml Essigsäureanhydrid 15 Stdn. auf kleiner Flamme unter Rückflußkühlung zum Sieden. Vom überschüssigen Pyridin und Essigsäureanhydrid befreit, destillierte man den dunklen Rückstand im Kugelrohr. Zwischen 125 und 135° gingen bei 0,5 mm 0,19 g (62,5% d. Th.) eines farblosen Öls über, das, mit Äther angerieben, zu weißen Kristallen erstarrte. Diese wurden zur Analyse aus Äther umkristallisiert und bei 100°/0,5 mm sublimiert. Die Verbindung XII ist schwer löslich in Petroläther, leichter in Äther und sehr leicht in Alkohol. Schmp. 122—123°.

$C_{13}H_{14}N_2O_3$ (246,2). Ber. C 63,40, H 5,73, N 11,38.
Gef. C 63,05, H 5,72, N 11,57.

Verseifung der Diacetate XIII und XII

0,3 g XIII, die in 5 ml Alkohol gelöst waren, wurden 3 Stdn. mit 5 ml 20proz. H_2SO_4 unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Alkohols und Neutralisieren der Lösung mit $NaHCO_3$ filtrierte man den gebildeten Niederschlag ab und kristallisierte aus Alkohol um. Ausb. 0,17 g

(86% d. Th.). Schmp. 265—270°. Mit XI trat bei der Mischprobe keine Schmp.-depression ein.

Auf gleiche Weise behandelt, lieferten 0,2 g XII 0.1 g (79,5% d. Th.) XI.

Zur *Acetylierung* von VIII wurden 250 mg in 3 ml Essigsäureanhydrid gelöst und 30 Min. am Wasserbad auf 60° erwärmt. Nach dem Abdestillieren des überschüssigen Essigsäureanhydrids im Vak. rieb man den gelb gefärbten Rückstand mit Äther an und kristallisierte aus Alkohol um. Ausb. 240 mg (83% d. Th.) an X. Die sehr schwer in Äther lösliche Verbindung ließ sich unzersetzt im Vak. sublimieren. Die weißen Kristalle zeigten einen unscharfen Schmp. von 177—181°.

$C_{13}H_{16}N_2O_4$ (264,2). Ber. C 59,08, H 6,10, N 10,60.
Gef. C 59,03, H 6,16, N 10,66.

Die gleiche Verbindung erhielt man auch aus den nicht kristallisierenden Mutterlaugen bei der Darstellung von XI durch Umsatz mit Essigsäureanhydrid (vgl. Darstellung von VIII auf S. 667).

Darstellung von XIV

350 mg VIII wurden in einer Lösung von 5 ml Methanol zu 16 ml (ber. für 1 Mol: 15,9 ml) n/10-KOH zugefügt. Die Lösung färbte sich augenblicklich rot. Nach kurzem Stehen wurde CO_2 eingeleitet; es schieden sich 210 mg (74% d. Th.) gelbe Kristalle in Nadeln ab, die zur Analyse aus Methanol umkristallisiert wurden. Die sehr schwer in Äther lösliche Verbindung XIV ist überaus empfindlich und nicht unzersetzt destillier- oder sublimierbar. Schmp. 170—172° (Zers.).

$C_9H_{12}N_2O_2$ (180,2). Ber. C 59,98, H 6,71. Gef. C 59,63, H 6,85.

Zur *Acetylierung* von XIV wurden 100 mg mit 1 ml Pyridin und 1 ml Essigsäureanhydrid 2 Stdn. am Wasserbad erhitzt. Der nach dem Abdestillieren des Pyridins und Acetanhydrids verbliebene Rückstand wurde aus Methanol umkristallisiert und dann bei 0,5 mm und 160° sublimiert. Ausb. an XV: 95 mg (74% d. Th.). Die leicht gelb gefärbten Nadeln zeigten einen Schmp. von 192—194°.

$C_{11}H_{14}N_2O_3$ (222,2). Ber. C 59,45, H 6,35, N 12,60, CH_3CO 19,37.
Gef. C 59,60, H 6,37, N 12,70, CH_3CO 18,62.

Zur *Darstellung* von XV wurden 500 mg X in 10 ml Methanol gelöst und mit 19,2 ml (1 Mol) n/10-KOH versetzt. Die dunkelrot gefärbte Lösung wurde filtriert und mit einigen Tropfen verd. Essigsäure neutralisiert, wobei die Farbe nach gelb umschlug. Die wäßrige Lösung wurde im Vak. auf 1—2 ml eingeengt und dann einige Stdn. bei Zimmertemp. belassen. Dann saugte man die entstandenen Kristalle ab und kristallisierte aus Methanol um. Ausb. 270 mg (62% d. Th.) an XV. Die Mischprobe mit dem oben dargestellten Produkt XV ergab keine Schmp.-depression.

Verseifung von X zum 4,7-Dimethyl-5-hydroxy-indazol (XI)

200 mg X wurden in 5 ml Methanol gelöst und 2 Stdn. mit 5 ml 20proz. H_2SO_4 unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Methanols wurde mit $NaHCO_3$ neutralisiert und die erhaltenen Kristalle (110 mg [86% d. Th.]) aus Methanol umkristallisiert. Schmp. 267—270°, keine Depression mit dem nach S. 667 dargestellten XI.

Die Teilsysteme von HfC mit TiC, ZrC, VC, NbC, TaC, Cr_3C_2, Mo_2C (MoC), WC und UC

Von

H. Nowotny, R. Kieffer, F. Benesovsky, C. Brukl und E. Rudy

Aus dem I. Chemischen Institut der Universität Wien und dem Metallwerk Plansee A. G. Reutte, Tirol

Mit 6 Abbildungen

(Eingegangen am 31. Juli 1959)

In Übereinstimmung mit der Volumregel sind die isotypen Monokarbide von Ti. Zr. Nb und Ta mit HfC lückenlos mischbar. HfC und Cr_3C_2 zeigen keinerlei gegenseitige Löslichkeit, dagegen löst HfC in sehr starkem Maße Mo_2C bzw. MoC (über 80 Mol%). WC wird von HfC unter den gewählten Bedingungen bis gegen 40 Mol% aufgenommen. HfC und UC lösen sich weitgehend, entgegen der Erwartung jedoch nicht lückenlos. Ein vollkommener Übergang dürfte erst bei hohen Temperaturen (etwa 2500° C) bestehen, aber es genügen 10 Mol% ZrC, um die bei tiefen Temperaturen bestehende Mischungslücke zu schließen.

Das Monokarbid von Hafnium wird als die bisher höchstschmelzende Zweistoff-Verbindung angegeben. In einer vor kurzem erschienenen Arbeit[1] scheint ein Schmelzpunkt von 3890° C auf, der noch um ein geringes jenen von TaC übertrifft. Die Kombination dieser beiden Karbide, welche bereits 1930 von *C. Agte* und *H. Alterthum*[2] untersucht wurde, führt zu einem Mischkristall (Hf,Ta)C, dessen Schmelzpunkt bei etwa 80% TaC mit mehr als 4200° C der höchstgemessene überhaupt sein soll. Wenn auch diese Zahlenwerte mit einer erheblichen Unsicherheit behaftet sind, was nicht zuletzt in der Meßmethodik bei hochschmelzenden Stoffen liegt[3], gibt es mehrere Gründe, welche die Aufmerksamkeit auf das außerordentlich stabile HfC lenken.

---

[1] *D. A. Robins*, Powder Metallurgy **1958**, 1/2, 172.

[2] *C. Agte* und *H. Alterthum*, Z. techn. Phys. **11**, 182 (1930).

[3] Vgl. *F. O. Jones, A. G. Knapton* und *J. Savill*, J. Less-Common Metals **1**, 80 (1959).

Schon im Hinblick auf die Systematik der Karbide und deren Mischungsverhalten, aber auch mit Rücksicht auf die Tatsache, daß man als praktisches und häufig zweckmäßiges Maß für die Bindungsstärke in der Festkörperchemie noch immer den Schmelzpunkt heranzieht, ist eine Untersuchung der Teilsysteme von HfC mit Karbiden der 4a-, 5a- und 6a-Gruppe von Interesse[4]. Zweifellos kann Hafniumkarbid in Zukunft ein für die Hochtemperaturtechnik und möglicherweise auch für das Gebiet der Hartstoffe potentieller Werkstoffkonstituent werden[5], ist doch vergleichsweise seine Stabilität sehr viel größer als jene des homologen ZrC. Hier darf an die Überlegung angeknüpft werden, wonach nicht der Schmelzpunkt schlechthin, sondern der auf den Schmelzpunkt der Komponenten bezogene, also relative Schmp. ein zuverlässiges Kriterium bildet[6]. Auch in der Widerstandsfähigkeit gegen Oxydation scheinen die Hafniumverbindungen den entsprechenden Zirkoniumverbindungen überlegen zu sein. So finden *R. K. Edwards* und *G. T. Malloy*[7] eine abnehmende Nitrierungsgeschwindigkeit (N_2) und entsprechend zunehmende Aktivierungsenergie in Richtung von Titan- über Zirkonium- nach Hafnium-Metall.

In diesem Zusammenhang fällt auch der merklich kleinere Gitterparameter von HfC im Vergleich zu ZrC auf. Allerdings ist die Frage des genauen Kohlenstoffgehaltes bei Hafniumkarbid noch nicht genügend geklärt. *D. A. Robins*[8] konnte vor kurzem zeigen, daß auch „TaC" maximal nur bis zu $TaC_{0,96}$ Kohlenstoff aufzunehmen vermag. Im Falle von TiC ist die Schwierigkeit der vollen Karburierung seit langem bekannt; sie kann aber erreicht werden[9]. Bei ZrC muß ein sehr schmales homogenes Gebiet angenommen werden, das die Zusammensetzung ohne Kohlenstoffdefekt ebenfalls mit einschließt. Obwohl es sich um verhältnismäßig kleine Unterschiede handelt, ist bei Vergleich der Karbide: ZrC, NbC, MoC mit jenen der nächsten Periode: HfC, TaC, WC die Tendenz einer stärkeren Volumkontraktion von 6a nach 4a bei gleichzeitiger Erhöhung der Stabilität erkennbar[10].

In diese Richtung weisen auch die Bildungswärmen $\Delta H°_{298}$ (je g Mol

[4] *H. Nowotny, F. Benesovsky* und *R. Kieffer*, Planseeber. Pulvermetallurgie **7**, Nr. 2 (1959).

[5] *R. Kieffer, F. Benesovsky* und *K. Meßner*, Metall, im Druck.

[6] *H. Nowotny*, 3. Plansee-Seminar, Reutte, Tirol 1958, Springer-Verlag, Wien 1959, 23.

[7] *R. K. Edwards* und *G. T. Malloy*, J. Phys. Chem. **62**, 45 (1958).

[8] *D. A. Robins*, Nat. Phys. Lab. Symposium Nr. 9, Vol. I. Phys. Chem. Metall. Solut. Intermetall. Cpds., London 1959.

[9] *I. Cadoff, J. P. Nielsen* und *E. Miller*, 2. Plansee-Seminar, Reutte/Tirol 1955, Springer-Verlag, Wien 1956, 50.

[10] Die stärkere Kontraktion in Richtung auf HfC würde bei Annahme eines stöchiometrisch zusammengesetzten TaC (größere Gitterkonstante) noch deutlicher zum Ausdruck kommen.

in kcal), die nach *O. Kubaschewski* und *Ll. Evans*[11] bzw. *L. Brewer* und *O. Krikorian*[12] folgende Werte haben:

ZrC ($-44{,}4 \pm 1{,}6$), NbC ($-33{,}7 \pm 1{,}5$), MoC ($-2{,}0 \pm 0{,}7$),
HfC (nicht bekannt), TaC ($-38{,}5 \pm 0{,}6$), WC ($-8{,}4 \pm 0{,}2$).

Da ΔH°_{298} für TiC mit: $-43{,}95 \pm 0.4$ kcal je g Mol etwas niedriger ist als für ZrC, kann man schließen, daß HfC die höchste Bildungswärme in dieser Klasse besitzt. Als weitere Stütze hiefür läßt sich möglicherweise die *Pauling*-Beziehung[13] heranziehen, in welcher die Bildungswärme ΔH (je g Mol kcal) gemäß:

$$\Delta H = 23{,}07 \cdot Z \cdot (X_A - X_B)^2$$

mit den Elektronegativitäten X_A, X_B verknüpft ist. Darin bedeutet Z die Zahl der Valenzbindungen.

Diese Gleichung, die zunächst nur für Ionengitter hergeleitet wurde, haben *O. Kubaschewski* und *H. A. Sloman*[14] mit Erfolg auch bei einer erheblichen Zahl intermetallischer Verbindungen angewendet. Was die Karbide betrifft, so wächst in jedem Fall der Faktor $(X_A - X_B)^2$ von 6a nach 4a und damit die Bildungswärme; das gleiche trifft zu, wenn man in einer Gruppe zu dem schwereren Homologen übergeht. Die Zahl Z ändert sich teilweise gegenläufig, aber sicher in geringerem Ausmaße. *L. Brewer* und *O. Krikorian*[12] haben für eine Reihe hochschmelzender Stoffe, darunter auch Karbide, die „Bindungsenergie" ermittelt, entsprechend:

MeC (s) = Me (g) + C (g); Me = Metall, (s) = fest, (g) = gasförmig.

Danach ist deren Zunahme in der vierten Periode von 6a nach 4a, ebenso jene von WC nach TaC ausgeprägt, dagegen liegt die Bindungsenergie von NbC etwas höher als jene von ZrC. Allerdings scheinen die Reaktionswärmen bei Niob weniger sicher zu sein. Man kann aber zumindest folgern, daß die Bindung bei TaC und HfC annähernd gleich ist. Diese Bindungsenergie unterscheidet sich aber von der Gitterenergie, weil die Bausteine in den Karbiden offensichtlich nicht neutralen Atomen im Grundzustand entsprechen.

Mit der Frage der Ionenbildung in Karbiden haben sich kürzlich *R. Kiessling*[15] sowie *D. A. Robins*[1] auseinandergesetzt. Beide Autoren

[11] *O. Kubaschewski* und *Ll. Evans*, Metall. Thermochem. 3. Aufl., Pergamon Press Ltd. London, 1958.

[12] *L. Brewer* und *O. Krikorian*, Report UCRL — 2544 Berkeley (Cal.) 1954. *O. Krikorian*, Report UCRL — 3352, Berkeley (Cal.) 1956.

[13] *L. Pauling*, Nature of the Chem. Bond, Cornell Univ. Press, Ithaca (N. Y.) 1948.

[14] *O. Kubaschewski* und *H. A. Sloman*[8].

[15] *R. Kiessling*, Metallurg. Rev. **2**, 77 (1957).

neigen zur Ansicht, daß der Kohlenstoff als Elektronendonator fungiert und als ein gegenüber dem Elementzustand verkleinertes Teilchen (C^+-Ion nach *Robins*) im Wirtgitter des Metalles vorliegen soll, ein charakteristischer Fall für Einlagerung. Auf diese Weise wird eine Erhöhung der Bindungselektronen, welche für die Stabilität der dichten Packung des Metallgitters notwendig ist, angenähert oder erreicht.

Ein solcher elektronischer Einfluß läßt sich zweifellos durch die Tatsache interpretieren, daß die dichte Packung der Metalle in der 6a-Gruppe (Mo_2C, W_2C) wenig, in der 5a-Gruppe z. B. $VC_{0,75}$ oder $TaC_{0,96}$ bereits mehr Kohlenstoff erfordert. In der 4a-Gruppe erstreckt sich die dichte Packung bis zum atomaren Verhältnis Me:C = 1.

Dieser Anschauung steht das Konzept des Elektronentransfers Metall—Metalloid gegenüber[16], das jedoch in seinem Ionencharakter nach *H. Krebs*[17] — ebenso wie das vorangehende Modell — durch ein System von Resonanzbindungen zugunsten der Bildung von Kovalenzen neutralisiert wird.

Der Übergang von der Bindungsenergie zur Gitterenergie hängt —von der thermischen bzw. Nullpunktsenergie abgesehen — im wesentlichen von Ionisierungspotential und Elektronenaffinität der Bausteine ab. Eine Berechnung der Gitterenergie auf Grund von Ionen ist bisher nicht durchgeführt worden, obwohl von *M. L. Huggins* und *Y. Sakamato*[18] die Brauchbarkeit dieser Methode für Erdalkalichalkogenide gezeigt wurde. Dabei liegen in BeO beispielsweise sicher keine zweiwertigen Ionen vor, denn die Ausbildung kovalenter Bindungen wird den reinen Ionencharakter auch hier zurückdrängen. Der wesentliche Unterschied zwischen den Monokarbiden SiC (tetraedrische Umgebung) und TiC (oktaedrische) liegt zweifellos in der Anwesenheit von d-Zuständen. Im ersten Fall ist die Hybride sp^3, im zweiten eine solche vom Typ d^2sp^3 maßgebend.

Über die Systeme: HfC mit TiC bzw. ZrC, in welchen jeweils ein lückenloser Übergang nachgewiesen wurde, konnte bereits berichtet werden[19]. Eine kontinuierliche Mischkristallbildung von HfC und UC wurde auf Grund einer erheblichen gegenseitigen Löslichkeit zwar angenommen, aber nicht gefunden[20].

Als Ausgangsstoffe dienten die aus Oxyden durch Karburieren mit Ruß gewonnenen Karbide von Hafnium, Titan, Zirkonium und Uran bzw. die aus Metallpulvern — teilweise unter Verwendung des Hydrids (Hf,

[16] Vgl. *H. Nowotny* und *F. Vitovec*, 1. Plansee-Seminar, Reutte/Tirol 1952, Springer-Verlag, Wien 1953, 39.

[17] *H. Krebs*, Acta Cryst. **9**, 95 (1956).

[18] *M. L. Huggins* und *Y. Sakamoto*, J. Phys. Soc. Japan **12**, 241 (1957).

[19] *H. Nowotny*, *R. Kieffer*, *F. Benesovsky* und *C. Brukl*, Mh. Chem. **90**, 86 (1959).

[20] *H. Nowotny*, *E. Laube*, *R. Kieffer* und *F. Benesovsky*, Mh. Chem. **89**, 701 (1958).

V, Nb, Ta) — und Kohlenstoff hergestellten Karbide: VC, NbC, TaC, Cr_3C_2, Mo_2C (MoC) und WC. Zur Reaktionsbeschleunigung wurde wie in den seinerzeitigen Untersuchungen über Karbidsysteme[21] jeweils 1% Co zugesetzt. Ein Einfluß des Kobalts auf die Mischungsverhältnisse wird nicht beobachtet. So unterscheidet sich gesintertes HfC mit einem erhöhten Kobalt-Zusatz von 10% hinsichtlich der Gitterkonstanten ($a_w = 4{,}619$ kX. E.) praktisch nicht von reinem HfC[10]. Die Schwankungen im Parameter sind — wie schon früher bemerkt wurde — vielmehr auf den wechselnden Kohlenstoffgehalt zurückzuführen.

Teilsysteme von HfC mit isotypen Karbiden

Systeme: TiC—HfC, ZrC—HfC. Da die Volumbedingung erfüllt ist, kann mit einem lückenlosen Übergang in beiden Teilsystemen gerechnet werden. Zur Prüfung wurden Ansätze mit 20, 40, 60 und 80 Mol% HfC, Rest TiC bzw. ZrC, heißgepreßt und 4 Stdn. bei 2000° C im Kohlerohr unter Wasserstoff geglüht. Sämtliche auf diese Weise hergestellten Proben waren genügend homogenisiert; dies geht aus der klaren Dublettaufspaltung der Röntgeninterferenzen bei hohen Glanzwinkeln hervor. Der Verlauf der Gitterkonstante mit der Konzentration zeigt eindeutig das Bestehen einer lückenlosen Mischreihe zwischen den Monokarbiden von Titan und Zirkonium mit HfC[19]. In einer neuen Serie von Proben wurde in Abweichung zur früheren Arbeit im System ZrC—HfC ein praktisch linearer Übergang gefunden, mit nur schwacher Kontraktion auf der HfC-Seite.

System: HfC—VC. In Analogie zum System ZrC—VC, bei welchem die Volumbedingung nicht mehr erfüllt ist, kann man mit dem Auftreten einer Mischungslücke rechnen. Proben mit 20, 40, 60, 80 Mol% VC, Rest HfC wurden wie bei den oben genannten Karbidreihen durch Heißpressen und Glühen (4 Stdn., 2000° C) im Kohlerohr unter Wasserstoff hergestellt. Die röntgenographische Auswertung läßt erkennen, daß bezüglich der Karbide sämtliche Legierungen, wie Abb. 1 zeigt, eindeutig heterogen sind. Allerdings besteht unter den gegebenen Verhältnissen eine begrenzte gegenseitige Löslichkeit der Karbide ineinander. Die Gitterkonstante von HfC verkleinert sich zweifelsfrei, doch dürfte die Aufnahme von VC in HfC weniger als 5 Mol% betragen. Umgekehrt wächst der Parameter von VC etwas, was für geringe Löslichkeit von HfC in Vanadinkarbid spricht. Da das benützte Ausgangskarbid VC zudem einen merklichen Kohlenstoffdefekt besitzt ($a_w = 4{,}15_5$ kX. E.), ist die Mischkristallbildung auf der VC-Seite vermutlich noch kleiner als auf der HfC-Seite. Eine genaue Ermittlung der Löslichkeitsgrenzen und deren Temperaturabhängigkeit soll gelegentlich erfolgen.

[21] *H. Nowotny* und *R. Kieffer*, Z. Metallforsch. **2**, 257 (1947).

Sysiem: HfC—NbC. Es wurden gleiche molare Ansätze wie vorher verwendet. Nach dem Heißpressen erfolgte wieder Homogenisierung bei 2000° C unter Wasserstoff während 4 Stdn. Obgleich insbesondere die Proben mit 40 und 60 Mol% NbC noch nicht völlig im Gleichgewicht waren und etwas noch unverändertes HfC enthielten, weist die Lage der Gitterkonstanten des jeweils auftretenden Hauptbestandteils bereits auf das Bestehen einer lückenlosen Mischreihe hin, was mit der hier erfüllten Volumbedingung in Einklang steht (Abb. 1). Aus den Meßwerten kann

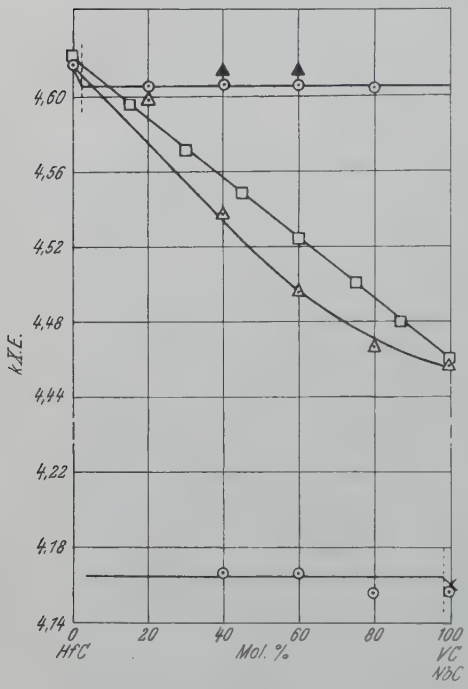


Abb. 1.

Verlauf der Gitterkonstanten in HfC—VC ⊙ und HfC—NbC △ 1. Serie
▲ nicht abreagiertes HfC (in geringer Menge vorhanden)
□ 2. Serie
× Literaturwert

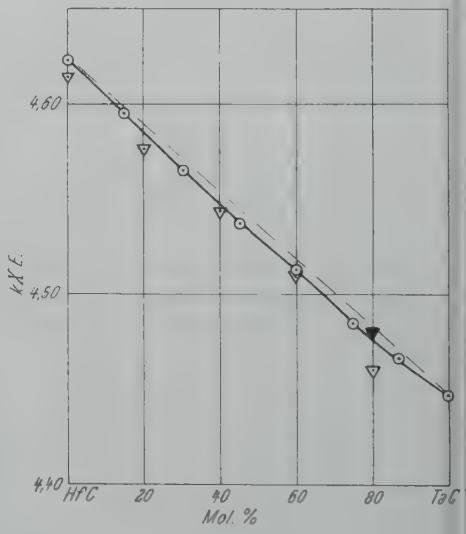


Abb. 2.

Verlauf der Gitterkonstante von HfC—TaC;
▽ 1. Serie
▼ Nebengitter, 1. Serie
⊙ 2. Serie

nicht ohne weiteres auf eine Kontraktion im Mischkristall (Hf,Nb)C — negative Abweichung von der Additivität — geschlossen werden, weil nicht alles HfC der Ansätze bei 40 und 60 Mol% NbC abreagierte und damit eine Konzentrationsverschiebung im Mischkristall eintrat. Eine zweite Serie mit 15, 30, 45, 60, 75 und 87 Mol% ergab nach Heißpressung und 28stdg. Homogenisierungsglühung bei 2050° C eine vollkommene Gleichgewichtseinstellung und praktisch Linearität im Verlauf der Gitterkonstanten (vgl. Abb. 1).

System: HfC—TaC. Ansätze und Herstellung entsprachen vollkommen jenen des vorangegangenen Paares, d. h. die heißgepreßten Proben wurden 28 Stdn. bei 2050° homogenisierend geglüht. Nach dieser Behandlung befanden sie sich vollkommen im Gleichgewicht; der Verlauf der Gitterkonstanten gemäß Abb. 2 zeigt lückenlosen Übergang und merkliche Kontraktion. Damit wird das Ergebnis von *C. Agte* und *H. Alterthum*[2], welche auf Grund röntgenographischer Untersuchungen lückenlose Mischbarkeit angeben, bestätigt[22].

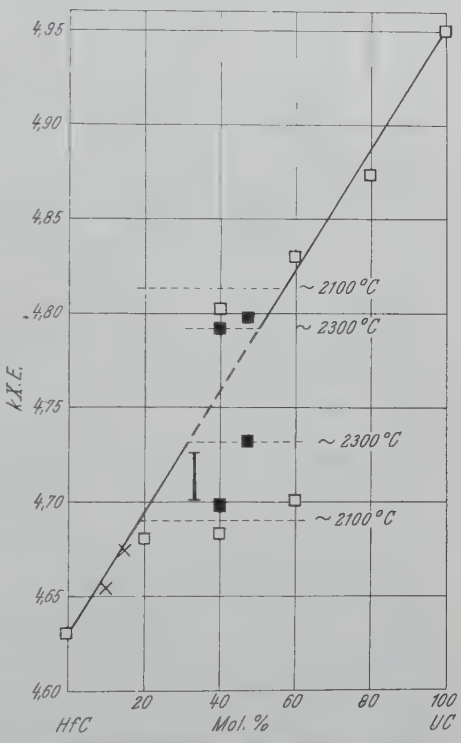


Abb. 3. Verlauf der Gitterkonstanten in HfC—UC;
□ 15 Stdn. 2100°C/2 · 10⁻⁵ Torr
I getemperte Schmelzprobe
■ 20 Stdn. 2300° C
× aus $HfO_2 + UO_2 + C$

System: HfC—UC. Bei den ersten Ansätzen von Karbidmischungen im Verhältnis 20, 40, 60 und 80 Mol% UC, Rest HfC, bei 1700° C. 10 Min. heißgepreßt, und bei 2000° C im Vakuum ($2 \cdot 10^{-5}$ Torr) 5 bzw. 15 Stdn. geglüht, ergab sich wieder eine weitgehende Löslichkeit der Komponenten, wobei gegenüber früher[20] auf Grund der Gitterkonstante der beiden Mischkristalle eine Verschiebung nach einer noch kleineren „Mischungslücke" eintritt. Diese liegt jedoch mehr auf der Seite von HfC, obwohl man bei isotyper Mischbarkeit im allgemeinen eher eine Verlagerung nach der niedriger schmelzenden Komponente annehmen sollte. In der heterogenen Probe mit 60 Mol% UC lag in der Hauptsache der UC-reiche (U,Hf)C-Mischkristall vor. Die mangelnde Gleichgewichtseinstellung drückt sich bereits in den verschiedenen Gitterkonstanten der heterogenen Proben mit 40 und 60 Mol% für den UC-reichen Mk. einerseits und den HfC-reichen Mk. andrerseits aus. Aber eine Verlängerung der Glühung auf 49 Stdn. ändert grundsätzlich nichts. Gegenüber dem System ZrC—UC ist zumindest kinetisch ein beträchtlicher Unterschied festzustellen, indem HfC ungleich träger reagiert.

[22] Röntgenographische Auswertungen wurden jedoch von diesen Autoren nicht mitgeteilt.

Weitere Legierungen mit 9,2, 15,3, 33,2, 47,5, 50 und 56,2 Mol% UC, die bei 2300° C (8 bis 25 Stdn.) geglüht und nachträglich analysiert wurden, führten dann zu einer weiteren Einengung der „Mischungslücke". Offensichtlich lag aber noch keine völlige Gleichgewichtseinstellung vor. Bei einer Probe mit 47,5 Mol% UC (20 Stdn. bei 2300° C) tritt der größte Parameter des HfC-reichen Mischkristalls: $a_w = 4{,}721$ kX. E. auf. Einige HfC—UC-Proben im Mittelgebiet wurden im Lichtbogenofen erschmolzen, doch war auch hierbei keine Homogenisierung zu erzielen. Bei den angewendeten hohen Temperaturen treten bereits starke Konzentrationsverschiebungen infolge Verdampfens von UC auf und Schmelzproben (33,2 Mol% UC) zeigen zudem eine starke Kristallseigerung bzw. nach Tempern (2300° C, 12 Stdn.) einen an HfC angereicherten Mischkristall.

Die Gesamtheit der Meßpunkte geht aus Abb. 3 hervor. Eine Anzahl von nicht im Gleichgewicht befindlichen Proben wurde hierbei nicht berücksichtigt. Der höchste Wert von a_w für den HfC-reichen (Hf,U)C-Mk. liegt bei etwa 4,74 kX. E., der niedrigste des UC-reichen (U,Hf)C-Mk. bei rd. 4,79 kX. E. Zu bemerken ist noch die Tatsache, daß die Phase UC_2 stark in Konkurrenz mit der Mischkristallbildung des Monokarbides tritt. Ob der dabei entstehende Kohlenstoffdefekt die Verhältnisse beeinflußt, ist nicht ohne weiteres feststellbar. Der Verlauf weist zwar auf einen lückenlosen Übergang bei rd. 2500° C, wenn man die Löslichkeitsgrenze extrapoliert. Indessen ist die Mischungslücke bei tiefen Temperaturen sicher, was im Hinblick auf die Verhältnisse ZrC—UC außerordentlich auffallend ist.

Auf dem Wege einer gemeinsamen Karburierung der Oxydgemische von Hf und U (Ruß und äther. Kampferlösung als Binder, 10 Min. bei 2000° C) ließ sich ebensowenig ein lückenloser Übergang erreichen.

Dagegen gelingt dies mit ZrC als Vermittler, welches sowohl mit UC als auch mit HfC lückenlos mischbar ist.

Röntgenographisch konnte an Proben, welche auf dem Schnitt von HfC (60 Mol%), UC (40 Mol%) nach ZrC liegen, festgestellt werden, daß sich die Mischungslücke bei rund 10 Mol% ZrC und 2060° schließt.

Es ist bemerkenswert, wie verschieden sich die Systeme: ZrC—UC einerseits und HfC—UC andrerseits verhalten, obwohl die chemische Ähnlichkeit sehr ausgeprägt und die metallischen Radien fast gleich groß sind. Dieser Unterschied sollte demnach auch bei anderen metallischen Phasen, z. B. im System Hf—U in Erscheinung treten.

Über genauere Untersuchungen dieses pseudoternären Systems soll später noch berichtet werden.

Teilsysteme von HfC mit nicht isotypen Karbiden

System: HfC—Cr_3C_2. Legierungen mit folgenden Zusammensetzungen wurden hergestellt: 5, 10, 20, 30, 40, 60, 90 und 95 Mol% Cr_3C_2, Rest HfC.

Von etwa 30 Mol% Cr_3C_2 an waren die Proben merklich porös und nach einer Behandlung bei 1700° C durch 4 Stdn. von etwa 40 Mol% Cr_3C_2 aufwärts etwas angeschmolzen.

Auf Grund der Röntgenaufnahmen ergibt sich, daß HfC kein Cr_3C_2 löst. Die Änderung der Gitterkonstante von HfC liegt innerhalb der Fehlergrenze. Wenn überhaupt eine Parameteränderung auftritt, so liegt sie eher in Richtung nach größeren Werten. Diese dürften aber mehr durch einen wechselnden Kohlenstoffgehalt, als durch den Einbau von Chrom bedingt sein. Ein Kohlenstoffdefekt kann hier durch die Gegenwart des Chromkarbides leicht geklärt werden. Von 10 bis 40 Mol% Cr_3C_2 sieht man im Röntgenogramm einige äußerst schwache Interferenzen, die nicht dem Cr_3C_2 zuzuordnen sind. Dagegen verschwindet dieses Muster bereits bei 60 Mol% Cr_3C_2, wo neben HfC praktisch unverändertes Cr_3C_2 auftritt. Das gilt auch für die Legierung mit 90 und 95 Mol% Cr_3C_2. Demnach löst auch Cr_3C_2 fast kein HfC. Ob es sich im Mittelgebiet um ein metastabiles Doppelkarbid handelt oder ob die beobachteten Linien auf eine Verunreinigungsphase zurückgehen, wird noch geprüft.

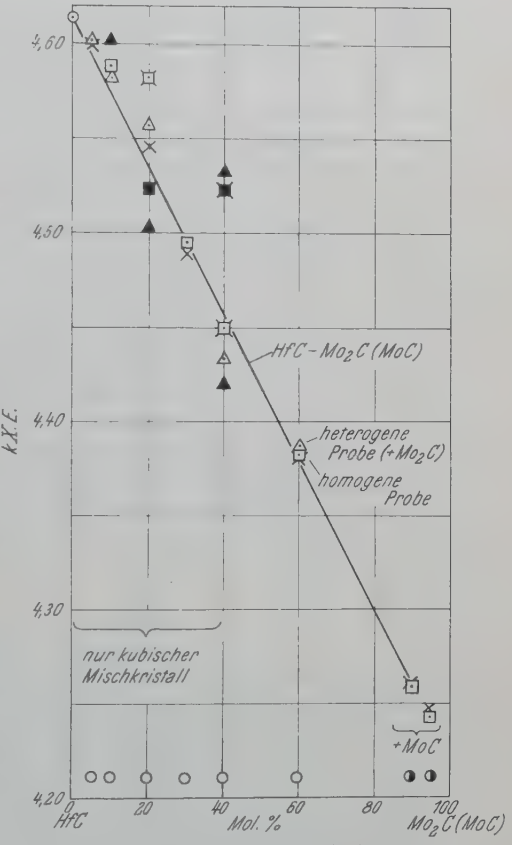


Abb. 4. Verlauf der Gitterkonstanten von HfC—Mo_2C (MoC)

△ Hauptgitter } 1. Serie
▲ Nebengitter }
⊡ Hauptgitter } 2. Serie
■ Nebengitter }
× Proben, neuerlich zerkleinert, heißgepreßt und bei 2000° C geglüht (4 Stunden);
○ homogen oder nur kubische Phasen
◑ heterogen kubische Phase + MoC

System: HfC—Mo_2C(MoC). Analoge Ansätze wie bei: HfC—Cr_3C_2 wurden durch Heißpressen und Glühen bei 2000° C (4 Stdn. in Wasserstoff) hergestellt. Bereits von 10 Mol% Mo_2C an waren die Legierungen nicht im Gleichgewicht, was seine Ursache einmal in der nicht genügenden Homogenisierung hat, zum andern durch eine mit abnehmender Tempera-

tur fallende Löslichkeit erklärt werden kann. Bis rd. 40 Mol% Mo_2C treten lediglich kubische Karbidphasen auf (bis zu drei deutlich erkennbare Teilgitter von Mischkristallen, welche nicht im Gleichgewicht vorliegen). Eine Aufstellung der Gitterparameter läßt aber bereits die erhebliche Löslichkeit von Mo_2C in HfC erkennen. Neue Ansätze, die stärker homogenisiert waren und außerdem neben Mo_2C auch MoC in der Form (ABCACB)[23] enthielten, ergaben selbst bei 90 Mol% Mo_2C(MoC) in erster Linie einen (Hf,Mo)C-Mischkristall neben MoC. Die genannte MoC-Modifikation löst etwas HfC unter Gittervergrößerung. Nachdem MoC (ABCACB) pseudokubisch ist[24], hat es den Anschein, als ob die beiden Karbide lückenlos, z. B. über stacking-faults, ineinander übergingen. Der kubische Anteil (Hf,Mo)C ist jedoch grobkörniger als die pseudokubische Phase, so daß auch röntgenographisch die Heterogenität außer Zweifel steht (Abb. 4). Vollkommen röntgen-homogen war eine Probe mit 60 Mol% MoC einer zweiten Serie. Bemerkenswert ist der Abfall des kubischen Gitterparameters von (Hf,Mo)C bis auf: $a_w = 4{,}24_2$ kX. E., welcher dem pseudokubischen Parameter für MoC (4,27 kX. E.) ganz nahe kommt. Soweit in den Proben Mo_2C nachweisbar ist, löst dieses kein HfC.

Ein analoger Befund von *J. S. Umanski*[25], nämlich die sehr hohe Löslichkeit von 90 Mol% Molybdänkarbid im homologen ZrC bei 2600° C, ist hier zu erwähnen. Die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit von Mo_2C(MoC) in HfC sollte, vergleichsweise mit Mo_2C(MoC)—ZrC, ausgeprägt sein.

System: HfC—WC. Molare Ansätze wie bei HfC-Cr_3C_2 wurden hier nach Homogenisierung bei 2000° C verhältnismäßig rasch abgekühlt. Es kann wieder eine bemerkenswert hohe Löslichkeit von WC in HfC festgestellt werden, was mit dem Ergebnis bei ZrC—WC in Übereinstimmung steht. Unter den gewählten Herstellungsbedingungen lösen sich rund 40 Mol% WC, obwohl bei der Probe mit 40 Mol% WC bereits WC in geringen Mengen nachweisbar ist. Abb. 5 zeigt den Verlauf des kubischen Mischkristalls (Hf,W)C. Die Extrapolation führt ziemlich genau auf ein fiktives WC-Gitter mit: $a_w = 4.30$ kX. E.[26]. Die Gitterkonstanten des eingesetzten WC waren: $a = 2{,}880$; $c = 2{,}81$ kX. E., während für den WC-Mischkristall durchweg: $a = 2{,}896$; $c = 2{,}827$ kX. E., also etwas größere Werte gefunden wurden.

---

[23] *H. Nowotny, E. Parthé, R. Kieffer* und *F. Benesovsky*, Mh. Chem. **85**, 255 (1954).

[24] *H. Nowotny* und *R. Kieffer*, Z. anorg. allg. Chem. **267**, 261 (1952).

[25] *J. S. Umanski*, Izw. Akad. Nauk USSR, Sekt. Phys. Chim. Anal. **16** 127 (1943).

[26] *H. Nowotny* und *G. Glenk*, Z. Metallforsch. **2**, 265 (1947), geben dafür 4,31 kX. E. an (seinerzeit noch als Å bezeichnet).

Diskussion

Das von *H. Nowotny* und *R. Kieffer*[21] aufgestellte Schema über die Mischbarkeit isotyper Monokarbide kann nunmehr gemäß Abb. 6 ergänzt werden. Dabei wurden auch die Paare mit UC berücksichtigt[27]. Die ThC-Systeme sind mit Ausnahme von jenem mit UC[28] noch nicht untersucht. Über die Reihe HfC—ThC, bei welcher auf Grund von Heißpressungen keinerlei Anzeichen einer gegenseitigen Mischbarkeit gefunden

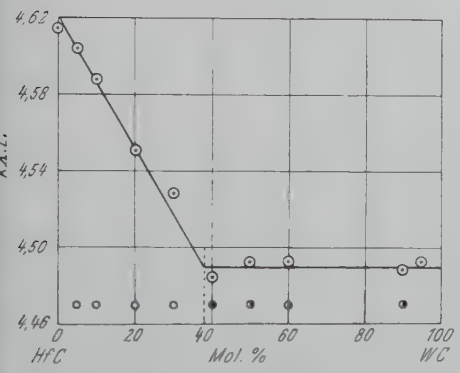


Abb. 5. Verlauf der Gitterkonstanten des kubischen (Hf,W)C-Mischkristalls (bei rd. 2000° C)
○ röntgenographisch homogen
◑ röntgenographisch heterogen

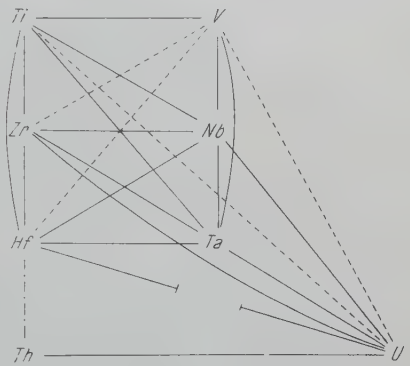


Abb. 6. Mischungsverhältnis der isotypen Monokarbide;
——— lückenlos mischbar;
- - - - - - - - Mischungslücke;
—⊣ ⊢— zumindest bei tiefer Temperatur Mischungslücke;
— · — · — · nicht mischbar

wurden, sowie über weitere quaternäre Monokarbid-Systeme wird später berichtet. Im übrigen wird die Volumregel in obiger Mischungsgruppe erstmals beim Paar: HfC—UC, wahrscheinlich bei: HfC—ThC etwas durchbrochen. Dies mag auch damit zusammenhängen, daß die Aktiniden Thorium und Uran zwar bemerkenswerte Ähnlichkeit mit den hochschmelzenden Metallen zeigen, aber doch eine eigene Gruppe bilden. Bei nicht isotypen Paaren ist — wie schon des öfteren bemerkt — die Löslichkeit im kubischen Gitter erheblich; im weniger symmetrischen Karbid dagegen klein oder gar nicht vorhanden.

---

[27] *H. Nowotny, R. Kieffer, F. Benesovsky* und *E. Laube*, Mh. Chem. **88**, 336 (1957).

[28] *E. Laube* und *H. Nowotny*, Mh. Chem. **89**, 312 (1958); *H. Nowotny, R. Kieffer, F. Benesovsky* und *E. Laube*, Planseeber. Pulvermetallurg. **5**, 102 (1957); *V. Cirilli* und *C. Brisi*, Ricerca Scient. **28**/7/1431 (1958).

Über 2,4-Difluorzimtsäure

Von

Gunther Lock[1]

(Eingegangen am 31. Juli 1959)

Aus 2,4-Difluortoluol wurden nach üblichen Methoden 2,4-Difluorbenzaldehyd und 2,4-Difluorzimtsäure hergestellt.

Die Herstellung von Difluortoluolen aus den entsprechenden Toluylendiaminen nach dem *Schiemann*-Verfahren erfolgt nur mit geringen Ausbeuten[2], es ist daher zweckmäßiger, die beiden Fluoratome stufenweise in den Benzolkern einzuführen. Das leicht zugängliche 2-Fluor-4-nitrotoluol[3, 4] kann mit Zinn(II)-chlorid und Salzsäure in 2-Fluor-4-aminotoluol[3, 4, 5] übergeführt werden, in dem die Aminogruppe in guten Ausbeuten durch ein weiteres Fluoratom ersetzt werden kann. 2,4-Difluortoluol[5] gibt mit Kaliumpermanganat 2,4-Difluorbenzoesäure, während durch Bromierung in der Siedehitze und folgende Behandlung mit schwach rauchender Schwefelsäure 2,4-Difluorbenzaldehyd erhalten wird, der nach der *Perkin*schen Zimtsäuresynthese 2,4-Difluorzimtsäure liefert.

Experimenteller Teil

2-Fluor-4-nitrotoluol: 76 g 4-Nitro-2-aminotoluol (Schmp. 107°)[6] wurden mit 120 ccm konz. Salzsäure und der berechn. Menge Natriumnitrit bei — 5° diazotiert, 250 ccm Borfluorwasserstoffsäure hinzugefügt, das ausgefallene Diazoniumborfluorid abgesaugt und mit Alkohol und Äther gewaschen; der Zersetzungspunkt lag bei etwa 128°.

$C_7H_6BF_4N_3O_2$ (271). Ber. N 15,5. Gef. N 14,7.

---

[1] Anschrift: Welwyn Garden City (Hertfordshire, England) 122 Sweet Briar.

[2] *G. Schiemann* und *R. Pillarsky*, Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 3035 (1929); *G. Lock*, Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 2253 (1936).

[3] *F. C. Schmelkes* und *M. Rubin*, J. Amer. chem. Soc. **66**, 1631 (1944).

[4] *E. L. Bennett* und *C. Niemann*, J. Amer. chem. Soc. **72**, 1800 (1950).

[5] *J. H. Brown, C. W. Suckling* und *W. B. Whalley*, J. chem. Soc. [London] **1949 S**, 95.

[6] *F. Ullmann* und *E. Grether*, Ber. dtsch. chem. Ges. **35**, 337 (1902).

Das Diazoniumborfluorid wurde mit 280 g Seesand vermischt, im Vak. durch Erwärmen zersetzt und das erstarrende Destillat aus Alkohol umkristallisiert: 31 g 2-Fluor-4-nitrotoluol[3, 4] in hellgelben Nadeln vom Schmp. 35° (40% d. Th.).

$C_7H_6FNO_2$ (155,1). Ber. N 9,03. Gef. N 9,4.

2-Fluor-4-aminotoluol: 39 g 2-Fluor-4-nitrotoluol wurden mit einer Lösung von 200 g krist. Zinn(II)-chlorid in 200 ccm HCl (d = 1,18) auf dem Wasserbad reduziert, mit NaOH übersättigt und mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat wurde ausgeäthert, getrocknet und im Vak. destilliert; Ausb.: 22 g (70% d. Th.) vom Sdp.$_{12}$ 93°, Schmp. 37° (aus Alkohol)[3, 4, 5].

C_7H_8FN (125,1). Ber. N 11,2. Gef. N 11,34.

2-Fluor-4-acetaminotoluol: Gleiche Mengen Amin und Acetanhydrid wurden aufgekocht und mit heißem Alkohol versetzt, Schmp. 128°[3].

$C_9H_{10}FNO$ (167,1). Ber. N 8,4. Gef. N 8,6.

2,4-Difluortoluol: 50 g 2-Fluor-4-aminotoluol wurden wie oben diazotiert und mit Borflußsäure umgesetzt: 75 g Diazoniumsalz vom Zersetzungspunkt etwa 116°.

$C_7H_6BF_5N_2$ (223,8). Ber. N 12,5. Gef. N 11,54.

Das Diazoniumborfluorid wurde im Ölbad bei 200—250° zersetzt, das Destillat ausgeäthert, die äther. Lösungen mit Lauge und mit Wasser gewaschen, getrocknet und destilliert, Ausb. 28 g (57% d. Th.) vom Sdp.$_{743}$ 112°[5].

$C_7H_6F_2$ (128,1). Ber. F 29,69. Gef. F 28,7.

2-Fluor-4-hydroxytoluol: Das durch Filtrieren vom Diazoniumborfluorid erhaltene Filtrat ergab nach Destillation mit Wasserdampf 4 g 2-Fluor-4-hydroxytoluol vom Sdp.$_{745}$ 170—175°[4, 5].

C_7H_7FO (126,1). Ber. F 15,08. Gef. F 14,41.

2,4-Difluorbenzoesäure: 5 g 2,4-Difluortoluol lieferten nach mehrstündigem Kochen mit einer Lösung von 13 g $KMnO_4$ in 300 ccm Wasser 3,2 g 2,4-Difluorbenzoesäure vom Schmp. 185° (62% d. Th.).

$C_7H_4F_2O_2$ (158,1). Ber. Molgew. 158. Gef. Molgew. 148 (durch Titration).

Silbersalz: 1 g Carbonsäure wurde in Ammoniak gelöst, die Lösung eingedampft, der Rückstand in Wasser aufgenommen und mit Silbernitrat versetzt.

$C_7H_3AgF_2O_2$ (264,9). Ber. Ag 40,6. Gef. Ag 39,63.

2,4-Difluor-benzaldehyd: 6,4 g 2,4-Difluortoluol wurden zum Sieden erhitzt und innerhalb 2 Stdn. mit 6 ccm Brom versetzt (Gew.-Zunahme: 7,3 g). Das Reaktionsprodukt wurde mit einem Gemisch von 50 ccm Schwefelsäure (d = 1,84) und 10 ccm Oleum (mit 65% Anhydridgehalt) 6 Stdn. unter Rühren auf dem Wasserbad erhitzt, auf Eis gegossen, mit Wasserdampf destilliert, das Destillat ausgeäthert und der Rückstand im Vak. destilliert: 3 g 2,4-Difluor-benzaldehyd (43% d. Th.)

$C_7H_4F_2O$ (142,1). Ber. F 26,7. Gef. F 26,11.

2,4-Difluorbenzaldehyd ist eine farblose Flüssigkeit von bittermandelölartigen Geruch, die bei 11 Torr bei 62—63° siedet und durch Abkühlung

zu farblosen Kristallnadeln vom Schmp. 2—3° erstarrt. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat können 89% d. Th. an 2,4-Difluorbenzoesäure (Schmp. 185°) erhalten werden.

Semicarbazon: 0,4 g Aldehyd, 0,5 g Natriumacetat und 0,35 g Semicarbazid-hydrochlorid geben beim Erhitzen in wäßrig-alkohol. Lösung farblose Kristalle vom Schmp. 245° (korr.).

$C_8H_7F_2N_3O$ (199,2). Ber. N 21,08. Gef. N 21,17.

2,4-Difluorzimtsäure: 2 g Aldehyd wurden mit 0,7 g Natriumacetat und 2,1 g Acetanhydrid im Ölbad auf 180° erhitzt. Auskochen mit Sodalösung und Ansäuern der Auszüge lieferten 2 g 2,4-Difluorzimtsäure in Form farbloser Nadeln vom Schmp. 206° (korr.), (77% d. Th.).

$C_9H_6F_2O_2$ (184,1). Ber. Molgew. 184. Gef. Molgew. 183.

Zur Kenntnis der Cannizzaroschen Reaktion, 8. Mitt.

Von

Gunther Lock[1]

(Eingegangen am 31. Juli 1959)

Es sind folgende Polyhalogenbenzaldehyde: 2,4,6- und 3,4,5-Tribrombenzaldehyd, 2,3,4,5-Tetrabrombenzaldehyd und 2,3-Dichlorbenzaldehyd hergestellt und in ihrem Verhalten gegenüber Kalilauge untersucht worden. Mit Ausnahme von 2,4,6-Tribrombenzaldehyd, der die Aldehydgruppe als Ameisensäure abspaltet, zeigen die genannten Aldehyde Disproportionierung in Alkohol und Carbonsäure.

Wie in früheren Arbeiten[2] festgestellt worden ist, können sich aromatische Aldehyde mit Ätzalkalien, je nach der Art und der Stellung der vorhandenen Substituenten, auf verschiedene Weise umsetzen: 1. unter Disproportionierung in Carbinol und Carbonsäure, 2. unter Abspaltung von Ameisensäure und Bildung des entsprechenden aldehydgruppenfreien Grundkörpers und 3. unter Abspaltung von Wasserstoff und Bildung der zugehörigen Carbonsäure.

Die normale Umsetzung eines aromatischen Aldehydes mit Ätzalkalien ist die Disproportionierung[2]. Die Abspaltung der Aldehydgruppe als Ameisensäure findet nur statt, wenn beide o-Stellungen zur Aldehydgruppe durch Halogenatome besetzt sind. Ebenso verhalten sich auch Aldehyde, die in o- und o′- bzw. o- und p-Stellung Nitrogruppen enthalten[3]. Die Abspaltung von Wasserstoff bei der Einwirkung von Ätzalkalien auf Aldehyde wird nur bei Phenolaldehyden mit freier o- oder p-ständiger Hydroxylgruppe beobachtet. Hydroxyaldehyde mit ver-

---

[1] Anschrift: Welwyn Garden City (Hertfordshire, England), 122 Sweet Briar.

[2] 5., 6. und 7. Mitt., Mh. Chem. **68**, 51 (1936); **72**, 392, 410 (1939).

[3] *G. Lock*, Ber. dtsch. chem. Ges. **66**, 1527, 1759 (1933); **68**, 1505 (1935); **69**, 2253 (1936).

ätherter Hydroxylgruppe und m-Hydroxybenzaldehyde reagieren normal unter Disproportionierung[4].

In dieser Mitteilung werden weitere Polyhalogenbenzaldehyde hergestellt und in ihrem Verhalten untersucht. 2,3,4,5-Tetrabrom-benzaldehyd ist von *J. J. Blanksma*[5] auf umständliche Weise erhalten worden, er wird einfacher aus 3,4,5-Tribromtoluol hergestellt. 3,4,5-Tribrom-toluol[6] wird von Brom in Gegenwart von Lösungsmitteln wie Chloroform oder Essigsäure kaum angegriffen[7], mit Brom in Gegenwart von Eisen und Jod als Katalysator entsteht hauptsächlich Pentabromtoluol. Hingegen kann die Monobromierung durch Einwirkung von Bromdämpfen bei Raumtemperatur auf 3,4,5-Tribrom-toluol in Gegenwart von Jod in guter Ausbeute erzielt werden. Das erhaltene 2,3,4,5-Tetrabrom-toluol gibt beim Einleiten von Bromdämpfen unter Erwärmung und Belichtung 2,3,4,5-Tetrabrom-benzalbromid, das beim Behandeln mit rauchender Schwefelsäure 2,3,4,5-Tetrabrom-benzaldehyd liefert. Die Einwirkung von Kalilauge auf diesen Aldehyd, der alle Kernwasserstoffatome mit Ausnahme eines o-ständigen substituiert enthält, gibt glatte Disproportionierung zu 2,3,4,5-Tetrabrom-benzoesäure und zu dem noch nicht beschriebenen 2,3,4,5-Tetrabrom-benzylalkohol. Analog verhält sich 3,4,5-Tribrom-benzaldehyd[5, 8], während 2,4,6-Tribrom-benzaldehyd[8, 9] die Aldehydgruppe als Ameisensäure abspaltet und in 1,3,5-Tribrom-benzol übergeht. Es ist also auch bei diesen Aldehyden nur die Stellung der Bromatome, nicht aber deren Anzahl für den Reaktionsablauf entscheidend. Wenn nur ein unsubstituiertes Wasserstoffatom in o-Stellung vorhanden ist, zeigt der Aldehyd trotz sonstiger vollständiger Substitution Disproportionierung, während andererseits schon zwei Halogenatome in o-Stellung genügen, um eine Abspaltung der Aldehydgruppe als Ameisensäure zu veranlassen, wie früher an 2,6-Difluor-, Dichlor- und Dibrom-benzaldehyd gezeigt worden ist[3].

2,3-Dichlor-benzaldehyd[10] ist aus 2-Toluidin, über 3-Nitro-2-amino-toluol, 2-Chlor-3-nitro-toluol, 2-Chlor-3-toluidin, 2,3-Dichlor-toluol und 2,3-Dichlor-benzalbromid erhalten und durch Oxim, Anil und Phenyl-

[4] *G. Lock*, Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 2234 (1928); **62**, 1177 (1929); Mh. Chem. **55**, 307 (1930).

[5] *J. J. Blanksma*, Chem. Weekblad **9**, 862 (1912); *C. van de Bunt*, Rec. trav. chim. Pays-Bas **48**, 121 (1929).

[6] *E. Wroblevski*, Ann. Chem. **168**, 194 (1872); *R. H. C. Nevile* und *A. Winther*, Ber. dtsch. chem. Ges. **13**, 974 (1880); *J. B. Cohen* und *P. K. Dutt*, J. Chem. Soc. [London] **105**, 516 (1914); *F. Asinger*, J. prakt. Chem. [2] **142**, 297 (1935).

[7] *W. Qvist*, Chem. Zbl. **1939**, II, 2057.

[8] *G. Lock* und *R. Schreckeneder*, Ber. dtsch. chem. Ges. **72**, 513 (1939).

[9] *W. Fuchs*, Mh. Chem. **36**, 119 (1915).

[10] *C. S. Marvel, C. G. Overberger, R. E. Allen, H. W. Johnston, J. H. Sanders* und *J. D. Young*, J. Amer. Chem. Soc. **68**, 861 (1946).

hydrazon gekennzeichnet worden. Durch Oxydation wird er in 2,3-Dichlor-benzoesäure[11], durch die *Perkin*sche Synthese in 2,3-Dichlorzimtsäure übergeführt. Mit 50proz. Kalilauge erleidet er Disproportionierung in den noch nicht beschriebenen 2,3-Dichlor-benzylalkohol und in die schon erwähnte 2,3-Dichlor-benzoesäure. Durch Nitrierung liefert er 2,3-Dichlor-6-nitro-benzaldehyd, dessen Konstitution durch Bildung eines Tetrachlorindigos mit Aceton und Natronlauge und durch Überführung mit Kalilauge in 3,4-Dichlor-nitrobenzol[12] und Ameisensäure bewiesen worden ist.

Experimenteller Teil

2,3,4,5-Tetrabrom-benzaldehyd

2,3,4,5-Tetrabrom-toluol: Auf ein Gemisch von 26 g 3,4,5-Tribrom-toluol[6] und 0,5 g Jod wurden eine Woche lang Bromdämpfe (aus 5 ccm Brom, d. s. 120% d. Th.) einwirken gelassen, wonach durch Evakuieren eine Gewichtszunahme von 6 g festgestellt werden konnte. Durch Kristallisation aus Alkohol wurden 29 g 2,3,4,5-Tetrabrom-toluol vom Schmp. 112°[6, 7] erhalten (91% d. Th.).

2,3,4,5-Tetrabrom-benzalbromid: 12,2 g (0,03 Mol) 2,3,4,5-Tetrabrom-toluol wurden unter Erwärmen im Ölbad auf 160—180° mit 3 ccm Brom unter Bestrahlung mit einer 500-Watt-Lampe behandelt. Durch Kristallisation aus Alkohol wurden 14 g 2,3,4,5-Tetrabrom-benzalbromid in farblosen Kristallen vom Schmp. 118° erhalten (83% d. Th.).

$C_7H_2Br_6$ (565,6). Ber. Br 84,78. Gef. Br 85,84.

2,3,4,5-Tetrabrom-benzaldehyd[5]*:* 10 g 2,3,4,5-Tetrabrom-benzalbromid gaben nach 2stdg. Rühren mit einem Gemisch von 40 ccm Schwefelsäure ($d = 1{,}84$) und 3 ccm rauch. Schwefelsäure (65% SO_3) bei 130—140° und folgendem Aufgießen auf Eis, Auflösen in Äther, Schütteln mit Sodalösung, Abdampfen und Kristallisation aus Ligroin 6,5 g 2,3,4,5-Tetrabrom-benzaldehyd vom Schmp. 128° (87% d. Th.). Als Nebenprodukt entstanden 0,75 g 2,3,4,5-Tetrabrom-benzoesäure[13] (Schmp. 234°; 10% d. Th.).

Disproportionierung: 0,844 g (0,002 Mol) des vorstehenden Aldehydes wurden mit 20 ccm 50proz. Kalilauge unter Rühren auf dem Wasserbad 3 Stdn. erwärmt, mit Wasser verdünnt und mit Äther ausgeschüttelt. Der Äther-rückstand (0,25 g) wurde aus verd. Alkohol umkristallisiert: Farblose Kristalle von 2,3,4,5-Tetrabrom-benzylalkohol vom Schmp. 147° (0,4 g; 48% d. Th.).

$C_7H_4Br_4O$ (423,8). Ber. Br 75,43. Gef. Br 75,79.

Durch Ansäuern der alkal. Lösung wurden 0,4 g 2,3,4,5-Tetrabrom-benzoesäure vom Schmp. 234°[13] erhalten (46% d. Th.).

---

[11] *A. Claus*, Ber. dtsch. chem. Ges. **6**, 721 (1873); *E. Seelig*, Ann. Chem. **237**, 162 (1890).

[12] *F. Beilstein* und *A. Kurbatow*, Ann. Chem. **176**, 41 (1876).

[13] *C. van de Bunt*, Rec. trav. chim. Pays-Bas **48**, 140 (1929).

3,4,5-Tribrom-benzaldehyd

Disproportionierung: 1,03 g dieses Aldehydes[5, 8] wurden wie oben mit Kalilauge behandelt, mit Wasser verdünnt, ausgeäthert und der Ätherrückstand aus Wasser umkristallisiert, wobei 0,5 g 3,4,5-Tribrom-benzylalkohol vom Schmp. 137° erhalten wurden (97% d. Th.).

$C_7H_5Br_3O$ (344,9). Ber. Br 69,52. Gef. Br 69,04.

Durch Ansäuern der alkal. Lösung wurden 0,52 g 3,4,5-Tribrom-benzoesäure vom Schmp. 240° (aus verd. Alkohol)[14] erhalten (96% d. Th.).

2,4,6-Tribrom-benzaldehyd

Eliminierung der Aldehydgruppe: 0,343 g (0,001 Mol) dieses Aldehydes[9] gaben, wie oben mit Kalilauge behandelt und aufgearbeitet, 0,28 g 1,3,5-Tribrombenzol vom Schmp. 120°[15] (90% d. Th.).

Durch Destillation der mit Phosphorsäure angesäuerten Lösung wurden nach dem Verfahren von *Franzen*[16] mittels Quecksilber(II)-chlorid-Lösung 0,034 g Ameisensäure (74% d. Th.) nachgewiesen.

2,3-Dichlor-benzaldehyd

2-Chlor-3-aminotoluol: Aus o-Acettoluid wurde 3-Nitro-2-aminotoluol (Schmp. 97°; 30% d. Th.) hergestellt und in 2-Chlor-3-nitrotoluol (82% d. Th.) übergeführt. Letzteres wurde mit Zinn(II)-chlorid und Salzsäure reduziert, mit NaOH übersättigt und mit Wasserdampf destilliert: Ausb. 86% d. Th. 2-Chlor-3-aminotoluol[17, 18, 19].

2,3-Dichlor-benzaldehyd: 30 g 2,3-Dichlor-toluol (in 65proz. Ausb. aus 2-Chlor-3-amino-toluol erhalten)[17, 19] lieferten, bei Siedehitze allmählich mit 60 g Brom versetzt, wobei die Temp. schließlich auf 230° stieg, nach Hydrolyse mit rauch. Schwefelsäure bei 80°, Aufgießen auf Eis und Destillation mit Wasserdampf 2,3-Dichlor-benzaldehyd vom Schmp. 64°. Ausb. 50% d. Th.

$C_7H_4Cl_2O$ (175,0). Ber. Cl 40,52. Gef. Cl 40,76.

2,3-Dichlor-benzaldoxim: Das auf übliche Weise in 92proz. Ausb. erhaltene Oxim zeigte den Schmp. 121° (aus verd. Alkohol).

$C_7H_5Cl_2NO$ (190,0). Ber. N 7,38. Gef. N 7,47.

2,3-Dichlor-benzalanilin: Durch Erwärmen von 0,5 g Aldehyd, 0,28 g Anilin und 10 ccm Alkohol auf dem Wasserbad wurden 0,63 g Anil vom Schmp. 49° in gelblichweißen Nadeln erhalten (89% d. Th.).

$C_{13}H_9Cl_2N$ (250,0). Ber. N 5,60. Gef. N 5,66.

---

[14] *A. Reineke*, Z. Chem. [2] **5** (= **10**), 109 (1869); *F. Asinger*, J. prakt. Chem. [2] **142**, 298 (1935).

[15] *W. Koerner*, Gazz. chim. ital. **4**, 411 (1874).

[16] *H. Franzen* und *G. Greve*, J. prakt. Chem. [2] **80**, 368 (1909); *H. Franzen* und *F. Egger* **83**, 323 (1911).

[17] *J. B. Cohen* und *H. D. Dakin*, J. Chem. Soc. [London] **79**, 1127 (1901).

[18] *J. Meisenheimer* und *E. Hesse*, Ber. dtsch. chem. Ges. **52**, 1172 (1918); *H. H. Hodgson* und *E. W. Smith*, J. Chem. Soc. [London] **1953**, 500.

[19] *Wynne* und *Greeves*, Proceed. Chem. Soc. No. 154; *A. F. Holleman*, Rec. trav. chim. Pays-Bas **27**, 456 (1908).

2,3-Dichlorbenzaldehyd-phenylhydrazon: Gelbliche Kristalle, die sich allmählich orangegelb färben, Schmp. 120,5° (aus Alkohol), Ausb. quantit.

$C_{13}H_{10}Cl_2N_2$ (265,1). Ber. N 10,93. Gef. N 10,74.

Disproportionierung: 2,5 g 2,3-Dichlorbenzaldehyd wurden 3 Stdn. mit 40 g 50proz. Kalilauge auf dem Wasserbad erwärmt, mit Wasser verdünnt und filtriert: 2,3-Dichlor-benzylalkohol in farblosen Nadeln vom Schmp. 86° (aus Benzol), Ausb. 1,2 g (95% d. Th.).

$C_7H_6Cl_2O$ (177,0). Ber. Cl 40,06. Gef. Cl 40,26.

Durch Ansäuern des Filtrates wurden 1,3 g 2,3-Dichlor-benzoesäure vom Schmp. 165°[11] erhalten (95% d. Th.).

2,3-Dichlor-benzoesäure: Aus 0,2 g Aldehyd wurden durch Oxydation mit Silberoxyd (aus 1 g $AgNO_3$) 0,1 g 2,3-Dichlor-benzoesäure vom Schmp. 165°[11] erhalten.

2,3-Dichlor-zimtsäure: Aus 1,5 g Aldehyd wurden mit Acetanhydrid und Natriumacetat 1,2 g 2,3-Dichlor-zimtsäure vom Schmp. 230° (korr.) (aus Alkohol) erhalten (64,5% d. Th.).

$C_9H_6Cl_2O_2$. Ber. Molgew. 217. Gef. Molgew. 218 (durch Titration).

2,3-Dichlor-α,β-dihydrozimtsäure: 0,7 g vorstehender Säure liefern nach Bromanlagerung in Chloroformlösung (Dauer 4 Tage) und Kristallisation aus Äther-Petroläther Kristalle vom Schmp. 198° (unter Zers.)[20].

$C_9H_6Br_2Cl_2O_2$ (376,8). Ber. Cl 18,82, Br 42,41. Gef. Cl 19,06, Br 41,96.

6-Nitro-2,3-dichlor-benzaldehyd: 10 g 2,3-Dichlor-benzaldehyd wurden in 50 ccm konz. Schwefelsäure gelöst und mit einem Gemisch von 6 g Salpetersäure ($d = 1{,}48$) und 12 ccm konz. Schwefelsäure versetzt, wobei durch Kühlung unterhalb 25° gehalten wurde. Durch Aufgießen auf Eis, Filtrieren und Kristallisation aus Alkohol wurden 5,8 g Nitroaldehyd vom Schmp. 86,5° erhalten.

$C_7H_3Cl_2NO_3$ (219,9). Ber. N 63,67. Gef. N 64,0.

4,5,4',5'-Tetrachlorindigo: 0,44 g Nitroaldehyd in 10 ccm Aceton gelöst und unter Kühlung mit 30 ccm 1proz. NaOH versetzt, lieferten einen blauschwarzen Farbstoff, der abfiltriert und mit Alkohol und Äther gewaschen wurde.

$C_{16}H_6Cl_4N_2O_2$ (400,1). Ber. N 7,0. Gef. N 6,9.

Eliminierung der Aldehydgruppe: 0,55 g Nitroaldehyd wurden mit 40 g 50proz. KOH 2 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Verdünnen, Ausäthern und Abdampfen ergaben sich 0,45 g 3,4-Dichlor-nitrobenzol vom Schmp. 43° (aus Alkohol)[12] (94% d. Th.). Die alkal. Lösung lieferte nach Ansäuern mit Phosphorsäure und Destillation mit Wasserdampf ein Destillat, das 20 ccm 0,1 n-NaOH zur Neutralisation verbrauchte, entsprechend 80% d. Th., bezogen auf Ameisensäure.

[20] *F. Böck* und *G. Lock*, Chem. Fabrik **7**, 406 (1934).

3,3-Diphenyl-3-cyan-1-methylpropyl-isocyanat und seine Umwandlungsprodukte. 4. Mitt.:[1]

Zur Konstitution der Base $C_{19}H_{21}N$

Von

H. Bretschneider, W. Klötzer, W. Sachsenmaier und **M. Sander**[2]

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der Universität Innsbruck

(Eingegangen am 16. Juli 1959)

Es wird für die in der vorigen Mitteilung[1] beschriebene Base $C_{19}H_{21}N$ das Vorliegen einer Fünfringstruktur bewiesen und an Hand verschiedener Umsetzungen gezeigt, daß sie sowohl im Sinne der Formel eines 3,3-Diphenyl-2-äthyl-5-methylpyrrolenins-(1) (I) bzw. der eines 3,3-Diphenyl-2-äthyliden-5-methylpyrrolidins (Ia) zu reagieren vermag.

Für die durch die Reaktion von Äthylmagnesiumbromid mit dem im Titel genannten Isocyanat und darauffolgende saure Hydrolyse des Reaktionsproduktes erhaltene Base $C_{19}H_{21}N$ wurden in der vorigen Mitteilung[1] zwei Konstitutionsformeln (I, Ia) zur Diskussion gestellt. Die Aufstellung der Konstitutionsformeln erfolgte zunächst auf Grund des Syntheseweges, und zwar unter Berücksichtigung der isolierbaren Zwischenstufen der sauren Hydrolyse.

In der vorliegenden Arbeit werden Reaktionen beschrieben, die in ihrer Gesamtheit für ein tautomeres Reagieren der Base im Sinne der einen (I) oder anderen (Ia) Formel sprechen. Die Entscheidung, welche Formel der Base im Grundzustand zukommt, muß daher durch physikalische Messungen erfolgen.

Das IR-Spektrum[3] dieser Verbindung liefert keinen Grund gegen die Annahme eines mobilen tautomeren Gleichgewichts.

---

[1] 3. Mitt.: Mh. Chem. **89**, 511 (1958).

[2] Namen in alphabetischer Reihenfolge.

[3] Wir möchten auch an dieser Stelle den Herren *F. W. Holly, N. R. Trenner* und *R. W. Walker* (Merck, Sharp & Dohme) für die Aufnahme und Beurteilung der I. R.-Spektren unseren verbindlichsten Dank aussprechen.

Der Sättigungszustand der Base und die Ringgröße

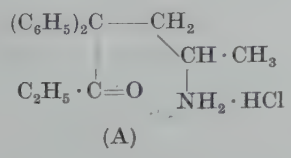
Die Base enthält eine nicht leicht hydrierbare Doppelbindung, bei deren Absättigung je nach dem Hydrierverfahren zwei verschiedene, stereoisomere Dihydroderivate (II, IIa) gebildet werden. Das durch katalytische Hydrierung an Palladiumkohle erhaltene 3,3-Diphenyl-2-äthyl-5-methylpyrrolidin (II) (Vers. 1) gibt ein N-Nitrosoderivat vom Schmp. 199° (positive *Liebermann*reaktion) und läßt sich zum Unterschied von der Ausgangsbase (I) glatt mit Ameisensäure-Formaldehyd zum 3.3-Diphenyl-2-äthyl-1.5-dimethylpyrrolidin (IV) methylieren (Vers. 2). Daß die Methylgruppe am Stickstoff eingetreten ist, zeigt die weitere Methylierung zum quartären Pyrrolidiniumsalz (V) (Vers. 3), das sich mit einem auf anderem Weg[4] erhaltenen Präparat nach Schmelzpunkt und Infrarotspektrum als völlig ident erwies. Damit ist die Fünfringstruktur in dieser Verbindungsreihe festgelegt.

Das isomere, durch Hydrierung der Base (I) mit Lithiumaluminiumhydrid erhaltene 3.3-Diphenyl-2-äthyl-5-methylpyrrolidin (IIa) (Vers. 4) muß die gleiche funktionelle N-Gruppierung besitzen, da es sich in durchaus analoger Weise in die entsprechende N-Methyldihydrobase (IVa) (Vers. 5) und durch weitere Methylierung in das dazugehörige N-Dimethylpyrrolidiniumsalz (Va) verwandeln ließ (Vers. 5). (Die Reduzierbarkeit der Base $C_{19}H_{21}N$ durch Lithiumaluminiumhydrid spricht für die Pyrroleninformel (I) dieser Verbindung.)

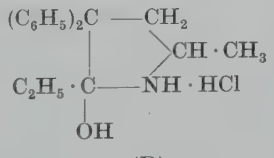
Diese Parallelität und andererseits die Nichtidentität der stereoisomeren Dihydrobasen (II, IIa) wurde ferner durch die Darstellung zweier verschiedener isomerer N-Propionylderivate (III, IIIa) bewiesen (Vers. 1, 4).

Das Chlorhydrat der Base $C_{19}H_{21}N$

Das getrocknete Chlorhydrat von (I) liefert Analysenwerte, die für ein um 1 Mol Wasser reicheres Salz ($C_{19}H_{24}ClNO$) sprechen (Vers. 6). Bei chemisch gebundenem Wasser käme eine acyclische Formel (A) oder eine cyclische Formel (B) in Frage:



(A)

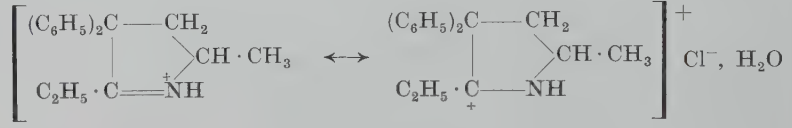


(B)

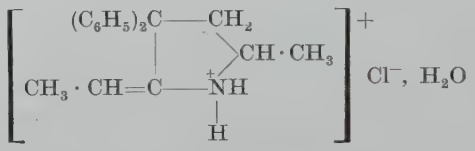
[4] *T. D. Perrine* und *E. L. May*, J. Org. Chem. **19**, 773 (1954). Für die Feststellung der Identität durch Mischprobe und Vergleichsaufnahmen des I. R.-Spektrums von (V) sind wir den genannten Autoren zu großem Dank verpflichtet.

Beide sind mit dem Ergebnis der Einwirkung von salpetriger Säure auf das Hydrochlorid von (I) unvereinbar. Es kann weder Desaminierung (nach A zu erwarten) noch Bildung eines N-Nitrosoderivates (nach B zu erwarten) festgestellt werden. Die Einwirkung von salpetriger Säure führt vielmehr zu einem C-Isonitrosoderivat (s. unten).

Es kommen somit für das Hydrochlorid von (I) nur die zwei Formeln (C, D) mit Kristallwasser in Frage, von welchen aus energetischen Gründen die erstere wahrscheinlicher erscheint. Auch das IR-Spektrum[3] deutet auf das Vorliegen von (C) hin.

(C) 

oder

(D) 

Tatsächlich zeigt der unter Paraffin bestimmte Schmelzpunkt bei 125° eine Abspaltung von Kristallwasser. (Merkwürdigerweise wird dieses Verhalten auch von einer im Hochvak. sublimierten Substanzprobe gezeigt. Es dürfte somit eine große Tendenz zur Kristallwasserbindung vorliegen.) Bei dem später zu besprechenden N-methylhomologen Hydrojodid (XII) ist die Wasserabgabe und Aufnahme gewichtsmäßig deutlich zu verfolgen.

Versuche zur Bestimmung der Lage der Doppelbindung

A. Reaktionen der Base $C_{19}H_{21}N$, *die mit der Formel (I) darstellbar sind*

1. Die *Einwirkung von salpetriger Säure* in wäßr. Lösung ergibt in guter Ausbeute eine Verbindung mit schwach amphoteren Eigenschaften und relativ hohem Schmelzpunkt der Bruttoformel $C_{19}H_{20}N_2O$ (VI) (Vers. 7). Daß kein N-Nitrosoderivat vorliegt, wird durch den negativen Ausfall der *Liebermann*reaktion gezeigt. Die Verbindung (VI) ist acetylierbar und das Acetylderivat (IX) sehr leicht zu (VI) rückverseifbar (Vers. 8). Mit $CuSO_4$ bildet sich ein Kupfersalz. Durch Kochen mit konz. HCl wird Hydroxylamin abgespalten (Vers. 7). Es kann demnach die Verbindung nur ein Isonitroso-derivat der Formel (VI) sein.

2. Die *Einwirkung von Formaldehyd.* Die *Base* $C_{20}H_{21}N$ (VIII) *und ihr Dihydroderivat* (X, Xa): Durch Umsatz der Base $C_{19}H_{21}N$ mit Formaldehyd und Ameisensäure ist keine N-Methylierung erzielbar. Es wurde

vielmehr an Stelle des unten zu beschreibenden N-Methylderivates (XII) eine andere Verbindung basischen Charakters erhalten. Die Analyse ergibt eine Bruttoformel $C_{20}H_{21}N$ (VIII), die für die Bruttoreaktion $C_{19}H_{21}N + CH_2O - H_2O$ spricht. Dieselbe Verbindung ist natürlich auch ohne Ameisensäure mit Formaldehyd allein erhältlich (Vers. 9).

Zur Konstitutionsermittlung der Base $C_{20}H_{21}N$ wurde diese durch katalytische Hydrierung (Pd/Kohle, Eisessig, Stillstand bei 1 Mol H_2-Aufnahme) in ihr Dihydroderivat übergeführt (Vers. 10). Das so erhaltene basische Reaktionsprodukt der Bruttoformel $C_{20}H_{23}N$ erwies sich nach Schmelzpunkt und Mischprobe der freien Verbindung sowie ihres Hydrojodides als ident mit einem Präparat anderer Herkunft. Dieses wurde in analoger Reaktion zur Herstellung der Base (I, Ia) durch Umsatz des 3,3-Diphenyl-3-cyan-1-methylpropylisocyanats mit Isopropylmagnesiumbromid und energische Säurehydrolyse des Reaktionsproduktes gewonnen (Vers. 11). Der Verbindung (VIII) kommt somit die Formel eines 3,3-Diphenyl-2-isopropenyl-5-methylpyrrolenins-(1) und seinem Dihydroderivat die Formel eines 3,3-Diphenyl-2-isopropyl-5-methylpyrrolenins-(1) (X) bzw. 3,3-Diphenyl-2-isopropyliden-5-methylpyrrolidins (Xa) zu.

Auch Benzaldehyd tritt anscheinend in ähnlicher Weise wie Formaldehyd mit (I) in Reaktion unter Bildung einer Verbindung der vermutlichen Formel (VII) (Vers. 12).

Eine der Base $C_{19}H_{21}N$ analoge Reaktionsweise zeigt auch Indol gegenüber salpetriger Säure bzw. aromatischen Aldehyden. Es reagiert mit diesen Reagenzien in der sogenannten Indoleninform zum 3-Isonitroso-indolenin[5] und zum 3-Benzalindolenin[6].

B. Reaktionen der Base $C_{19}H_{21}N$, *die mit der Formel (Ia) darstellbar sind*

Die N-Acylierung der Base ist keine glatt verlaufende Reaktion. Mit Propionsäureanhydrid ließ sich keine Reaktion erzwingen, wohl aber konnte mit Propionsäurechlorid in 60% Ausbeute ein nicht mehr basisches Propionylderivat (XI) erhalten werden (Vers. 13). Es ist ident mit dem in der vorhergehenden Mitteilung[1] beschriebenen 3,3-Diphenyl-2-äthyliden-5-methyl-N-propionylpyrrolidin. Die Genese des Propionylderivates und seine schon beschriebene Reaktion mit Brom sprechen für die angenommene Struktur.

Die Methylierung der Base $C_{19}H_{21}N$ ist nicht gut mit Methyljodid, wohl aber fast quantitativ mit Dimethylsulfat in Benzol erzielbar (Vers. 14). Das durch ein schwerlösliches Hydrojodid charakterisierte Reaktionsprodukt der Bruttoformel $C_{20}H_{26}JNO$ (XII) muß seinem Schmelzverhalten nach als Hydrat aufgefaßt werden. Der Stickstoff ist

[5] *A. Angeli* und *E. Morelli*, Chem. Zbl. **1908**, II, 605.
[6] *M. Freund* und *G. Lebach*, Ber. dtsch. Chem. Ges. **38**, 2640 (1905).

tertiär, da eine dem Salz zugehörige ätherlösliche und hochvakuumdestillierbare, aber luftempfindliche Base erhältlich ist. Die Verbindung enthält eine Doppelbindung und geht durch Hydrierung an Palladiumkohle in das eine stereoisomere, oben erwähnte 3,3-Diphenyl-2-äthyl-1,5-dimethylpyrrolidin (IV) über (Vers. 15). Es bleibt somit für das Methylierungsprodukt nur die Formel eines 3,3-Diphenyl-2-äthyliden-1,5-dimethylpyrrolidins (XII).

Die weitere Methylierung der tertiären N-Methylbase (XII) wurde in der Hoffnung unternommen, daß das zunächst entstehende quartäre Salz sehr leicht durch hydrolytische Ringöffnung in das wohlbekannte 6-Dimethylamino-4,4-diphenyl-3-heptanon (Polamidon) überführbar sei. Ein solches Verhalten wäre nach der leichten Hydrolysierbarkeit von tertiären und quartären Vinylaminoverbindungen zu erwarten[7]. Überraschenderweise tritt diese Reaktion nicht ein. Das mit Dimethylsulfat in Benzol aus (XII) erhältliche quartäre Methosulfat (XIII) (Vers. 16) sowie die analogen Salze mit Chlor und Jod als Gegenion zeigen ebensowenig wie die mit Silberoxyd aus dem Jodid dargestellte, kristallisiert erhaltene Quartärbase Tendenz, in das obengenannte und zu (XIII) strukturisomere 6-Dimethylamino-4,4-diphenyl-3-heptanon bzw. dessen Salze überzugehen. Durch thermische Zersetzung des quartären Chlorides bei ca. 210° wird (unter Methylchloridabspaltung) die tertiäre N-Methylbase (XII) wieder zurückerhalten (Vers. 16). Mit dieser Rücküberführung in die in ihrer Konstitution gesicherte Base (XII) ist auch die Formel der Quartärbase (XIII) eindeutig festgelegt.

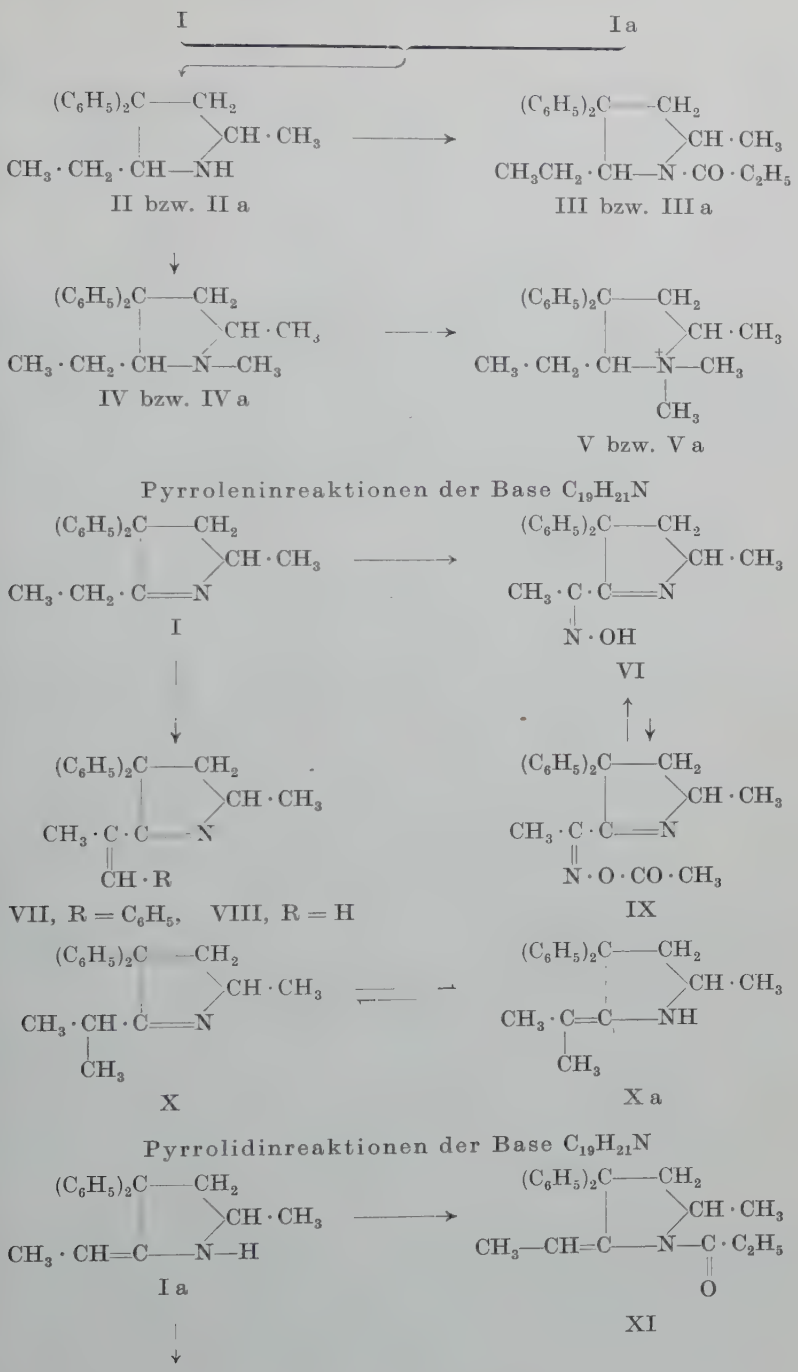
Mehrere Versuche, das Methosulfat und das Chlorid von (XIII) katalytisch oder mit $LiAlH_4$ zu einem der beiden diastereomeren Pyrrolidiniumchloride (V, Va) zu hydrieren, blieben erfolglos. Die relativ schwere katalytische Hydrierbarkeit scheint allen in dieser Arbeit erwähnten, ungesättigten Verbindungen gemeinsam zu sein. Mit Ausnahme von (VIII) konnten Hydrierungen nur unter Druck und bei erhöhter Temperatur durchgeführt werden. Das Propionylolefin (XI) konnte gleich (XII) auch unter derben Bedingungen nicht hydriert werden.

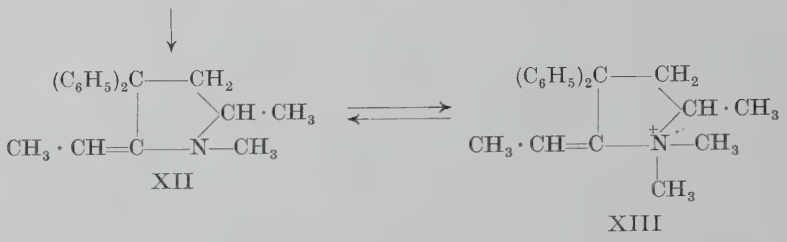
Zusätzlich zu Verbindung (I) wurden von den Verbindungen (VI), (VIII), (XI), (XII) und (XIII) IR-Spektren aufgenommen. Die hier angenommenen Strukturen wurden durch die Auswertung der Spektren bestätigt[3].

Formelübersicht[8]

I Ia

[7] *K. H. Meyer* und *H. Hopff*, Ber. dtsch. chem. Ges. **54**, 2274 (1921).
[8] ⇌ Tautomerie, → Reaktionen


I
Ia
II bzw. II a
III bzw. III a
IV bzw. IV a
V bzw. V a
Pyrroleninreaktionen der Base $C_{19}H_{21}N$
I
VI
VII, R = C_6H_5, VIII, R = H
IX
X
X a
Pyrrolidinreaktionen der Base $C_{19}H_{21}N$
Ia
XI



XII XIII

Experimenteller Teil[9]

Vers. 1: *Hydrierung der Base* $C_{19}H_{21}N$ an Pd/Kohle zu (II): 11 g Hydrochlorid der Base $C_{19}H_{21}N$ (I) werden in 150 ccm Alkohol gelöst und an 1 g 10proz. Pd/Kohle bei 90 atü und 50—70° im Autoklaven 6 Stdn. hydriert. Nach dem Abblasen des Wasserstoffs wird filtriert, die alkohol. Lösung auf ein kleines Volumen eingeengt und mit Äther gefällt. Das sich abscheidende Hydrochlorid des 3,3-Diphenyl-2-äthyl-5-methylpyrrolidins (II) (Schmp. 240—250°, 10 g, 92% d. Th.) wird zur Analyse zweimal aus Alkohol umgelöst und schmilzt bei 250—260°.

$C_{19}H_{24}ClN$ (301,85). Ber. C 75,60, H 8,01. Gef. C 75,72, H 8,09.

Die auf die übliche Weise dargestellte und kugelrohrdestillierte freie Base (II) schmilzt bei 50—55°.

Durch Einwirkung von überschüssigem $NaNO_2$ auf die salzsaure Lösung der Base (II) und 24stdg. Stehenlassen bei 20° erhält man das N-Nitrosoderivat von (II). Aus Alkohol umgelöst schmilzt die Verbindung bei 199° (u. Zers.). Das Nitrosoderivat gibt starke Farbreaktion nach *Liebermann*.

Das Propionylderivat der Base (II) wird durch 3stdg. Erhitzen mit überschüssigem Propionsäureanhydrid am Wasserbad und übliche Aufarbeitung in guter Ausbeute erhalten. Das zur Analyse aus 70proz. Methylalkohol umgelöste Propionylderivat (III) schmilzt bei 121°.

$C_{22}H_{27}NO$ (321,44). Ber. N 4,36. Gef. N 4,31.

Vers. 2: *Methylierung von* (II) *zu* (IV): 1,7 g 3,3-Diphenyl-2-äthyl-5-methylpyrrolidin werden mit 2 g Paraformaldehyd und 10 ccm wasserfreier Ameisensäure 17 Stdn. rückflußerhitzt. Nach dieser Zeit wird mit 10 ccm 15proz. HCl versetzt, im Vak. zur Sirupkonsistenz eingeengt und nach nochmaliger Zugabe von 15 ccm HCl wiederum eingeengt. Dann wird der Rückstand in 30 ccm Wasser aufgenommen und die wäßrige Lösung zweimal ausgeäthert. Die wäßrige saure Lösung wird sodann mit K_2CO_3 alkalisiert und das ausgeschiedene 3,3-Diphenyl-2-äthyl-1,5-dimethylpyrrolidin (IV) in Äther aufgenommen. Die wie üblich behandelte Ätherlösung hinterläßt 1,7 g (IV) (Schmp. ca. 50°, 94% d. Th.). Durch zweimaliges Umlösen der Base aus Methanol steigt der Schmp. auf 66°.

$C_{20}H_{25}N$ (279,41). Ber. C 85,97, H 9,02, N 5,01.
Gef. C 85,85, H 9,05, N 5,13.

Vers. 3: *Quartärisierung von* (IV) *zu* (V): 0,4 g 3,3-Diphenyl-2-äthyl-1,5-dimethylpyrrolidin (IV) werden in 10 ccm Methanol mit 1 ccm Methyljodid 2 Stdn. rückflußerhitzt. Nach dieser Zeit wird auf ein kleines Volumen

[9] Alle Schmelzpunkte wurden im *Kofler*-Schmelzpunktsapparat bestimmt.

eingeengt und mit Äther gefällt. Man erhält so 0,3 g quartäres Jodid, welches noch roh in absol. Methanol gelöst und mit frischem Silberoxyd geschüttelt wird. Nach der Filtration wird die methanol. Lösung mit Äther/Salzsäure angesäuert, etwas eingeengt und mit absol. Äther versetzt. Dabei scheidet sich das Pyrrolidiniumchlorid (V) zuerst ölig, bald aber kristallisierend ab. Durch Umfällen aus Methanol/Äther erhält man ca. 0,2 g bei 266—268° schmelzende Kristalle[4]. Das Chloroplatinat von (V) schmilzt ebenfalls in Übereinstimmung mit der Literaturkonstante bei 222°.

Vers. 4: *Hydrierung der Base* $C_{19}H_{21}N$ *mit* $LiAlH_4$ *zu* (IIa): 2,6 g Base (I) werden in 25 ccm absol. Äther gelöst und mit 0,7 g $LiAlH_4$ 4 Stdn. unter Feuchtigkeitsausschluß rückflußerhitzt. Der Überschuß des $LiAlH_4$ wird sodann mit Essigester zerstört, der Ansatz mit 50 ccm 10proz. NaOH versetzt und 4mal ausgeäthert. Die Ätherlösung (gewaschen, getrocknet) hinterläßt 2,6 g (96% d. Th.) öligen Rückstand, welcher bald erstarrt. Zur Reinigung wird das zu (II) stereoisomere 3,3-Diphenyl-2-äthyl-5-methylpyrrolidin (IIa) in sein Hydrochlorid verwandelt. Zur Analyse wird das Salz aus Alkohol umgelöst (Schmp. 225—230°).

$C_{19}H_{24}ClN$ (301,85). Ber. C 75,60, H 8,01, N 4,64.
Gef. C 75,66, H 7,98, N 4,49.

Die auf übliche Weise aus dem gereinigten Hydrochlorid dargestellte und kugelrohrdestillierte freie Base (IIa) schmilzt bei 52°. Das Hydrochlorid von (IIa) gibt mit dem stereoisomeren Hydrochlorid von (II) (Schmp. 250 bis 260°, Vers. 1) eine Depression auf 215°.

Das N-Propionylderivat (IIIa) von (IIa) wird durch Erhitzen mit überschüssigem Propionsäureanhydrid am Wasserbad in guter Ausbeute erhalten. Es schmilzt, aus 80proz. Methylalkohol umgelöst, bei 95—98° (starke Depression mit III und XI).

$C_{22}H_{27}NO$ (321,44). Ber. N 4,36. Gef. N 4,34.

Vers. 5: *Methylierung von* (IIa) *zu* (IVa): In gleicher Weise wie in Vers. 2 bei der stereoisomeren Base (II) angegeben, wird die im Vers. 4 gewonnene Base (IIa) (2 g) mit Paraformaldehyd (2 g) und Ameisensäure (10 ccm) umgesetzt. Die Aufarbeitung ergibt 1,9 g (90% d. Th.) eines dickflüssigen Öles, welches im Kugelrohr destilliert wird. ($Sdp._{0,1}$ 135—140°). Das stereoisomere 3,3-Diphenyl-2-äthyl-1,5-dimethylpyrrolidin (IVa) wird zur Analyse im Kugelrohr redestilliert.

$C_{20}H_{25}N$ (279,41). Ber. C 85,97, H 9,02, N 5,01.
Gef. C 85,75, H 9,19, N 5,00.

Das Hydrochlorid der Base (IVa) schmilzt bei 165—167° und ist hygroskopisch.

In einer zu Vers. 3 analogen Weise wird die Quartärisierung mit Methyljodid und die nachfolgende Verwandlung in das zu (V) stereoisomere Pyrrolidiniumchlorid (Va) durchgeführt. Es schmilzt, aus Alkohol/Äther umgefällt, bei 150—155°.

Vers. 6: *Herstellung des Hydrochlorides von* (I): 0,5 g der Base (I) werden in 3 ccm Methanol gelöst und mit Äther/Salzsäure bis zur sauren Reaktion versetzt. Auf Zugabe von absol. Äther tritt Kristallisation ein. Schmp. 155—164°.

Durch Umlösen aus Alkohol läßt sich der Schmp. auf 165—170° erhöhen. Bei der Beobachtung des Schmelzverlaufes im *Kofler*-Apparat kann bei

120—130° Kristallumwandlung festgestellt werden. Schmilzt man das Salz unter Paraffinöl, so tritt bei ca. 130° lebhafte Gasblasenentwicklung ein (Wasserabspaltung).

$C_{19}H_{24}ClNO$ (317,85). Ber. C 71,79, H 7,61, N 4,41, Cl 11,16.
Gef. C 71,86, H 7,66, N 4,50, Cl 11,36.

Vers. 7: *Reaktion von* (I) *mit salpetriger Säure zum Isonitrosoderivat* (VI): 2,6 g Base (I) werden in verd. HCl (150 ccm Wasser, 5 ccm konz. HCl) gelöst und bei 0° mit einer Lösung von 1,5 g $NaNO_2$ in 10 ccm Wasser versetzt. Nach 2stdg. Stehen bei 20° wird filtriert. Man erhält so 2,0 g rohes 3,3-Diphenyl-5-methyl-2-äthylpyrrolenin-oxim (VI, Schmp. 190°, 69% d. Th.). Durch Umlösen aus Methylalkohol steigt der Schmp. auf 204°.

$C_{19}H_{20}N_2O$ (293,3). Ber. C 78,05, H 6,90, N 9,58.
Gef. C 77,74, H 6,81, N 9,55.

Die Verbindung (VI) gibt keine *Liebermann*reaktion auf N-Nitrosoverbindungen. Sie ist in verd. HCl mäßig löslich. Durch Lösen von (VI) in Methylalkohol und Versetzen mit überschüssiger wäßriger $CuSO_4$-Lösung erhält man eine tiefgrüne Lösung, die beim Verdünnen mit Wasser ein grünes Kupfersalz abscheidet. Die Reinigung erfolgt durch Lösen in Methylalkohol und Fällen mit Äther (Schmp. 240°, u. Zers.).

$C_{19}H_{19}CuN_2O \cdot 3\,H_2O$ (405,93). Ber. Cu 15,60. Gef. Cu 15,69.

Zum Nachweis der Isonitrosogruppierung in (VI) werden 0,5 g davon mit 15 ccm konz. HCl 3 Stdn. gekocht, wobei nach vorübergehender Rotfärbung der entstandenen Lösung langsam Aufhellung der Farbe und Abscheidung von dunklen Harzen eintritt. Nach Abfiltrieren von den harzigen Anteilen wird die salzsaure Lösung im Vak. zur Trockene eingedampft, der Rückstand mit 10 ccm Wasser aufgenommen, mit Ammoniak schwach ammoniakalisch gemacht und nach 1stdg. Stehen auf Eis filtriert. Die filtrierte ammoniakal. Lösung wird mit dem zum Nachweis von Hydroxylamin üblichen Reagens[10] versetzt. Nach kurzem Stehen scheidet sich rotes Nickeldimethylglyoxim in Form von kleinen Nadeln ab.

Vers. 8: *Acetylierung von* (VI) *und Rückverseifung:* 0,2 g Isonitrosoderivat (VI) werden mit 2 ccm Essiganhydrid bis zur Lösung auf ca. 80° erwärmt. Nach 30min. Stehen bei 20° wird das Essiganhydrid im Vak. abdestilliert und der Rückstand mit 3 ccm Methylalkohol aufgekocht. Beim Abkühlen kristallisiert das Acetylderivat (IX, 0,19 g, 83% d. Th.). Zur Analyse wird nochmals aus Methanol umgelöst (Schmp. 86—88°).

$C_{21}H_{22}N_2O_2$ (334,40). Ber. O-Acetyl 12,87. Gef. O-Acetyl 12,53.

Beim Digerieren mit 4 n-HCl bei 50—60° geht das Acetylderivat (IX) in Lösung. Durch Neutralisieren mit Ammoniak ist die Ausgangsverbindung (VI) (Schmp. 204°) wieder erhältlich.

Vers. 9: *Umsatz von* (I) *mit Formaldehyd zu* (VIII): 3 g Base (I) werden in 10 ccm Methanol gelöst, mit 2,5 ccm 40proz. Formalinlösung versetzt und in einer Druckflasche 10 Stdn. auf 100° erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird zur Trockne verdampft und der ölige Rückstand der Kugelrohrdestillation unterzogen. Nach einem Vorlauf ($Sdp._{0,1}$ 135—155°) geht bei 155—165°

[10] *F. Feigl*, Spot Tests, Vol. I, 228 (Elsevier Publ. Comp. 1954).

das 3,3-Diphenyl-2-isopropenyl-5-methylpyrrolenin (VIII) über. Das sofort erstarrende Destillat (1,2 g, 38% d. Th.) wird aus 80proz. Methanol umgelöst und schmilzt bei 112—114°.

$C_{20}H_{21}N$ (275,38). Ber. C 87,22, H 7,69, N 5,09.
Gef. C 87,28, H 7,52, N 5,28.

Die Verbindung ist in verd. HCl leicht löslich. Schwefelsaure Kaliumpermanganatlösung wird durch (VIII) sofort entfärbt.

Vers. 10: *Hydrierung von* (VIII) *zu* (X) *bzw.* (Xa): 0,275 g Isopropenylpyrrolenin (VIII, 0,001 Mol) werden an 0,15 g aushydriertem Katalysator (10proz. Pd-Kohle) in 15 ccm Eisessig hydriert. Die Wasserstoffaufnahme (23 ccm, 0,001 Mol) ist nach 15 Min. beendet. Die Hydrierlösung wird mit 20 ccm Alkohol verdünnt, filtriert und auf 3 ccm eingeengt. Dann wird mit 15 ccm Wasser und überschüss. K_2CO_3 versetzt und die ausgeschiedene Base in Äther aufgenommen. Der Äther hinterläßt 0,27 g eines Öles, das bald erstarrt. Nach der Destillation im Kugelrohr zeigt die Substanz (X) einen Schmp. von 53—55°. Nach 24 Stdn. Lagerung wurde ein Schmp. von 43—55° festgestellt.

$C_{20}H_{23}N$ (277,39). Ber. C 86,59, H 8,36, N 5,05.
Gef. C 86,54, H 8,37, N 5,12.

Das Hydrojodid der Base schmilzt, aus Alkohol umgelöst, bei 135—140° u. Zers. (ungeschmolzene Reste bis 200°).

$C_{20}H_{24}JN$ (405,31). Ber. J 31,31. Gef. J 31,50.

Vers. 11: *Darstellung von* (X) *bzw.* (Xa) *durch Grignardreaktion mit Isopropylmagnesiumbromid:* Wie in der vorhergehenden Mitt. zur Herstellung der Base $C_{19}H_{21}N$ (3. Mitt., Vers. 1) ausführlich beschrieben, werden 20,6 g 3,3-Diphenyl-3-cyan-1-methylpropancarbonsäure in das Säureazid und weiter in die Toluollösung des Isocyanats verwandelt.

Die Lösung des Isocyanats wird in eine Grignardlösung, bereitet aus 12,8 g Mg, 66 g Isopropylbromid und 150 ccm Äther, bei 20° unter Rühren eingetragen. Hernach wird der Äther abdestilliert und der Kolbeninhalt unter Rückfluß und Feuchtigkeitsausschluß im Ölbad 2 Stdn. erhitzt (Badtemp. 120—130°). Nach dem Erkalten wird das Reaktionsgemisch mit 15proz. NH_4Cl-Lösung bei 0° zersetzt, die Toluolschicht isoliert, getrocknet und im Vak. abdestilliert. Der ölige Rückstand wird mit 50 ccm konz. HCl 2 Stdn. gekocht, wobei starke Verharzung eintritt. Die wäßrig saure Lösung wird nach dem Abkühlen mit Tierkohle filtriert und das Filtrat mit K_2CO_3 alkalisiert. Die ausgeschiedene Basenfällung wird in Äther gesammelt. Die Ätherlösung hinterläßt 9,2 g gelbes Öl. Das Öl wird in 2 n-HCl gelöst und die klare Lösung mit 25 g KJ in 50 ccm warmem Wasser versetzt. Dabei scheidet sich zuerst ölig, bald aber kristallisierend das Hydrojodid von (X bzw. Xa) ab, welches aus Alkohol/Äther umgefällt wird; Ausb.: 8 g. Zur weiteren Reinigung wird das Jodid aus Alkohol umkristallisiert (Schmp. u. Zers.: 135—140°, ungeschmolzene Reste bis 200°). Die aus dem Jodid auf übliche Weise erhaltene Base schmilzt bei 43—55°.

Sowohl Hydrojodid als auch Base zeigen keine Depression bei der Mischprobe mit den im Vers. 10 erhaltenen entsprechenden Verbindungen.

Vers. 12: *Umsatz von* (I) *mit Benzaldehyd zu* (VII): 0,355 g (I) werden im Kugelrohr mit 1 ccm Benzaldehyd bis nahe zum Sieden erhitzt. Bereits

nach wenigen Min. ist die Bildung von Wassertröpfchen zu bemerken. Nach 30 Min. wird das Reaktionsgemisch bei 2 mmHg kugelrohrdestilliert. Nach Abtrennen des überschüssigen Benzaldehyds geht bei 220—227° ein schwach gelbgefärbtes Öl über, welches beim Anreiben mit Äther kristallisiert. Durch Umlösen aus Äther werden 0,22 g der vermutlichen Benzalverbindung (VII) vom Schmp. 155—158° erhalten. Die Verbindung ist in starker Salzsäure wenig löslich.

$C_{26}H_{25}N$ (351,46). Ber. C 88,84, H 7,17, N 3,99.
Gef. C 89,17, H 7,09, N 3,76.

Vers. 13: *N-Propionylierung der Base* $C_{19}H_{21}N$ *zu* (XI): 10 g Base (I) werden mit 50 ccm Propionylchlorid am Wasserbad 7 Stdn. rückflußerhitzt. Nach dieser Zeit wird das Propionylchlorid abdestilliert und der Rückstand in Äther gelöst. Die Ätherlösung wird nacheinander mit HCl. verd. NaOH und Wasser geschüttelt und dann getrocknet. Der Äther hinterläßt 8 g rohes 3,3-Diphenyl-2-äthyliden-5-methyl-N-propionylpyrrolidin (XI). Durch Umlösen aus 80proz. Methanol erhält man 6,5 g reines (XI) (54% d. Th.) vom Schmp. 96°. Die Verbindung ist nach Mischprobe ident mit dem 3,3-Diphenyl-2-äthyliden-5-methyl-N-propionylpyrrolidin, welches in der vorhergehenden Mitt.[1] bereits beschrieben wurde.

Vers. 14: *Methylierung der Base* $C_{19}H_{21}N$ *zu* (XII): 5,2 g Base (I) werden mit 50 ccm Benzol und 2,6 g reinem Dimethylsulfat versetzt und 4 Stdn. rückflußerhitzt. Nach dieser Zeit wird das Benzol im Vak. abdestilliert und der Rückstand in 40 ccm Wasser gelöst. Die trübe Lösung wird mit Tierkohle filtriert und mit einer konz. Lösung von 20 g KJ in Wasser versetzt. Dabei fällt das Hydrojodid des 3,3-Diphenyl-2-äthyliden-1,5-dimethylpyrrolidins (XII, 8,4 g, 100% d. Th.) erst ölig, bald aber kristallisierend aus. Die Verbindung wird zur Analyse aus Alkohol umkristallisiert (Schmp. 150—154°, ab 90° Kristallumwandlung).

$C_{20}H_{26}JNO$ (423,34). Ber. C 56,74, H 6,19, N 3,31, J 29,98.
Gef. C 56,95, H 6,15, N 3,57, J 29,94.

Das Jodid enthält seinem Schmelzverhalten nach Kristallwasser. Durch 12stdg. Trocknen bei 1 mm Hg und 130° läßt sich eine Gewichtsabnahme feststellen, die annähernd 1 Mol H_2O entspricht. Durch Lösen des Jodides in viel Wasser und Versetzen mit K_2CO_3-Lösung ist die freie Base (XII) in Form eines ätherlöslichen, hochvakuumdestillierbaren Öles von $Sdp._{0,1}$ 130° (Kugelrohr) erhältlich. Die freie Base ist sehr luftempfindlich (Rotfärbung) und läßt sich auf dem üblichen Weg wieder in das Jodid (Schmp. 150—155°) rückverwandeln.

Vers. 15: *Hydrierung von* (XII) *zu* (IV): 0,9 g 3,3-Diphenyl-2-äthyliden-1,5-dimethylpyrrolidin (XII) werden in 15 ccm Eisessig an 0,4 g 10proz. Pd/Kohle bei 80 atü und 50—80° 9 Stdn. hydriert. Nach dem Abfiltrieren vom Katalysator wird das Lösungsmittel im Vak. verdampft und der Rückstand in verd. HCl gelöst. Durch Versetzen dieser Lösung mit konz. KJ-Lösung erhält man 1,6 g eines rohen Jodides, welches zur Reinigung zweimal aus Wasser umgelöst wird. Aus diesem Jodid (0,4 g) wird durch Lösen in Wasser und Fällen mit K_2CO_3-Lösung die freie Base erhalten (Schmp. 60°). Durch Umlösen aus Methylalkohol steigt der Schmp. auf 66°. Die Verbindung ist nach Schmp. und Mischprobe ident mit dem in Vers. 2 erhaltenen 3,3-Diphenyl-2-äthyl-1,5-dimethylpyrrolidin (IV).

Vers. 16: *Quartärisierung von* (XII) *zu* (XIII) *und Rückverwandlung*: 8,4 g 3,3-Diphenyl-2-äthyliden-1.5-dimethylpyrrolidin werden in 50 ccm Benzol mit 2,8 ccm reinem Dimethylsulfat 1 Stde. rückflußerhitzt. Dabei tritt Kristallisation ein, die durch Stehenlassen bei 20° (über Nacht) vervollständigt wird. Die Ausbeute an 3.3-Diphenyl-2-äthyliden-5-methyl-N-methylpyrrolidinium-methosulfat beträgt 7 g (60% d. Th.). Zur Analyse wird zweimal aus Alkohol/Äther umgefällt. Schmp. 227 -230° (u. Zers.).

$C_{22}H_{29}NO_4S$ (403,52). Ber. N 3,47, S 7,94. Gef. N 3,54, S 8,05.

Bei Alkalisieren der wäßr. Lösung des Salzes mit NaOH tritt weder Fällung auf noch lassen sich mit Äther basische Anteile ausschütteln. Die Verbindung läßt sich durch Kochen mit konz. HCl nicht verändern. Durch Lösen des Jodides in Methanol, Schütteln mit Ag_2O und Verdampfen der filtrierten Lösung läßt sich die quartäre Base kristallin erhalten. Das Chlorid der Quartärverbindung (XIII) geht beim Erhitzen auf seinen Schmp. (210—215°) unter Gasentwicklung (Methylchlorid) in die Base (XII), identifiziert als Jodid (Schmp. 150—155°), über.

Ein Beitrag zum System: SiO_2—GeO_2

Von

A. Wittmann, H. Nowotny und **N. Münster**

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Wien und dem I. Chemischen Institut der Universität Wien

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 22. Juli 1959)

GeO_2 löst in der Quarzform in großem Ausmaße SiO_2 (rund 60—70 Mol%). Die Mischkristalle lassen sich zweckmäßig aus zeolithischen Ammonium-Silikogermanaten durch Erhitzen herstellen. Ein homogener Übergang konnte auch durch unmittelbare Reaktion der Komponenten nicht erreicht werden; dabei nimmt SiO_2 (α-Quarz) etwas GeO_2 in fester Lösung auf. Im zeolithischen Kaliumgermanat kann Ge durch Sn teilweise ersetzt werden.

Über den teilweisen bzw. vollständigen Austausch von Silizium durch Germanium in Silikaten ist in der letzten Zeit relativ viel Material veröffentlicht worden. So z. B. bilden Mg_2SiO_4 und Mg_2GeO_4 (Olivin-Typ) nach *A. E. Ringwood*[1] eine lückenlose Mischreihe. Zu einem ähnlichen Befund kommen *E. Ingerson, G. W. Morey* und *O. F. Tuttle*[2] bezüglich Zn_2SiO_4 und Zn_2GeO_4 (Willemit-Typ). Ein Austausch von Silizium durch Germanium ist auch bei Albiten und Anorthiten bekannt geworden[3, 4]. In zeolithischen Silikaten läßt sich nach *R. M. Barrer* und Mitarbeitern[5, 6] ebenfalls Si durch Ge ersetzen und schließlich wurde kürzlich

---

[1] *A. E. Ringwood*, Amer. J. Sci. **254**, 707 (1956).
[2] *E. Ingerson, G. W. Morey* und *O. F. Tuttle*, Amer. J. Sci. **246**, 31 (1946).
[3] *J. R. Goldsmith*, J. Geology **58**, 518 (1950).
[4] *J. R. Goldsmith* und *F. Laves*, Z. Krist. **106**, 213 (1955).
[5] *R. M. Barrer* und *W. M. Meier*, Trans. Faraday Soc. **54**, 1074 (1958).
[6] *R. M. Barrer, J. W. Baynham, F. W. Bultitude* und *W. M. Meier*, J. Chem. Soc. [London] **1959**, 195.

gezeigt[7], daß man, ausgehend von zeolithischen Germanaten des Pharmakosiderit-Typs, Germanium sogar in der 6er-Koordination zu einem beachtlichen Teil durch Silizium substituieren kann. Sehr viel zahlreicher sind jedoch die Arbeiten über Germanate, die mit den entsprechenden Silikaten strukturgleich sind, ohne daß die Mischbarkeit zwischen den

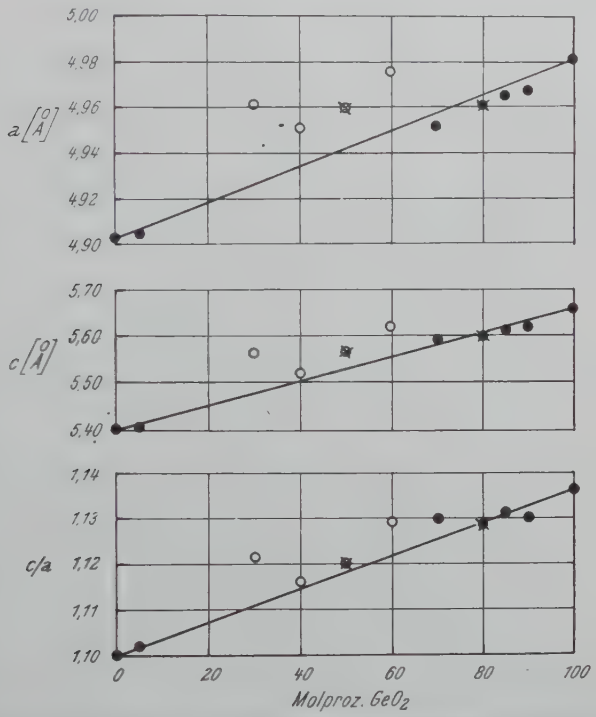


Abb. 1. Verlauf der Gitterkonstanten im System: SiO_2—GeO_2 (Quarzform). Darstellung aus den Oxyden.
● Proben im Gleichgewicht; ○ Proben nicht im Gleichgewicht; × Mittelwert

entsprechenden Ge- und Si-Verbindungen geprüft wurde. Von diesen Untersuchungen seien lediglich die Germaniumglimmer nach *S. Mullers* und *H. Brasseur*[8], die Germanium-Montmorillonite, Ge-Ultramarin nach *A. Pflugmacher, D. Schorning* und *R. Schwarz*[9], Ge-Eulytin nach *A. Durif*[10] und Ge-Granate nach *A. Tauber, E. Banks* und *H. H. Kedesdy*[11] ange-

[7] *A. Wittmann, H. Nowotny* und *N. Münster*, Mh. Chem. **90**, 7 (1959).
[8] *S. Mullers* und *H. Brasseur*, Bull. Soc. franç. Miner. Crist. **79**, 582 (1956).
[9] *A. Pflugmacher, D. Schorning* und *R. Schwarz*, Z. anorg. allgem. Chem. **295**, 93 (1958).
[10] *A. Durif*, Analyt. Chem. **30**, 1161 (1958).
[11] *A. Tauber, E. Banks* und *H. H. Kedesdy*, J. appl. Physics **29**, 385 (1958); Acta cryst. **11**, 893 (1958).

führt. Schließlich existieren Versuche, SiO_2 in Gläsern durch GeO_2 zu ersetzen[12, 13, 14].

Interessanterweise gibt es aber bisher keine Angaben über das einfache System der Oxyde: SiO_2—GeO_2 (Quarztyp), obwohl gerade in der Form der 4er-Koordination der Austausch Si durch Ge nach den bisherigen Ergebnissen am leichtesten vonstatten geht.

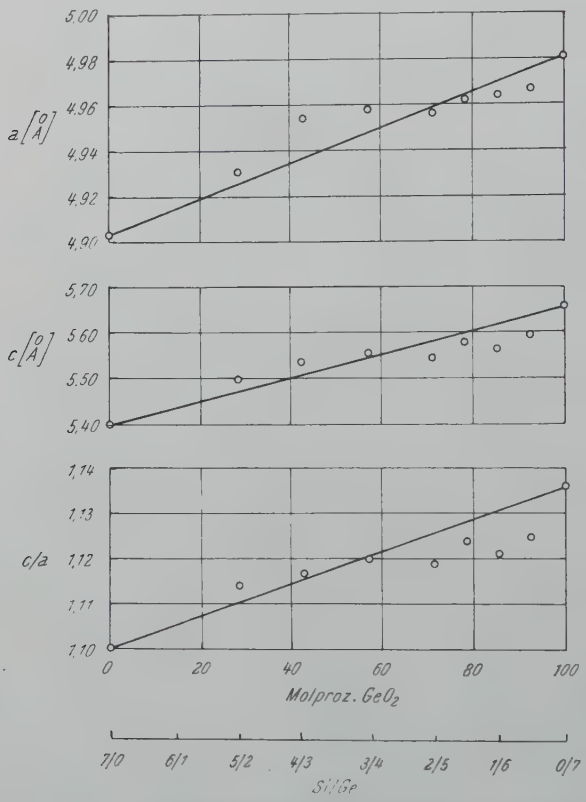


Abb. 2. Verlauf der Gitterkonstanten im System: SiO_2—GeO_2 (Quarzform). Darstellung aus zeolithischen Ammonium—Silikogermanaten

Es wurden daher zunächst Pulver-Mischungen von Quarz und GeO_2 (Quarz-Modifikation) in entsprechenden Verhältnissen unter Argon erschmolzen. Die so erhaltenen Proben sind schlecht kristallisiert und meist röntgenamorph. Nachträgliches Tempern bei 1000° C bis zu 300 Stdn. führt jedoch zur Kristallisation.

[12] *W. Schütz*, Z. phys. Chem. **B 31**, 292 (1936).

[13] *N. M. Parikh* und *H. E. Simpson*, J. Amer. ceram. Soc. **35**, 99 (1952).

[14] *L. C. Hoffmann*, *T. A. Kupinski*, *R. L. Thakur* und *W. A. Weyl*, J. Soc. Glass Technol. **36**, 196 (1952).

Analoge, durch Sintern hergestellte Proben (1300° C, 2 Stdn.) blieben kristallin. Ein nachträgliches langzeitiges Tempern bei 850° C änderte den Zustand nicht wesentlich. Bemerkt sei, daß verhältnismäßig oft SiO_2 in Form von α-Cristobalit auftritt. Eine röntgenographische Untersuchung sämtlicher Proben führt zu den in Abb. 1 angegebenen Gitterparametern. Daraus ist auf eine beträchtliche Löslichkeit von SiO_2 (Quarz) in GeO_2 (Quarz-Typ) zu schließen. Ebenso löst SiO_2 (Quarz), wenn auch nur in geringem Maße, GeO_2 (kleiner als 5 Mol%). Die Gleichgewichtseinstellung erfolgt sehr träge; dies geht aus der merklichen Streuung der Gitterkonstanten gegenüber dem Idealverlauf klar hervor.

Aus diesem Grunde wurde ein ganz anderer Weg der Mischkristallbildung in diesem System versucht. Da in den Silikogermanaten[7] die Si- und Ge-Atomionen statistisch verteilt sind und das zeolithische NH_4-Germanat beim Erhitzen in NH_3, H_2O und GeO_2 (Quarztyp) zerfällt, wurden die Kalium-Silikogermanate durch Ionenaustausch in die entsprechenden Ammoniumverbindungen übergeführt. Durch Glühen bei 800° C (1 Stde.) bilden sich glatt $(Si,Ge)O_2$-Mischkristalle. Eine röntgenographische Auswertung der Aufnahmen solcher Proben geht aus Abb. 2 hervor. Von der hier bereits geringeren Streuung der Werte abgesehen, weist der Verlauf der Gitterkonstanten wieder auf eine beträchtliche Löslichkeit hin. Im Gegensatz zu den unmittelbar aus den oxydischen Gemengen hergestellten Proben läßt sich hier in keinem Falle SiO_2 neben dem Mischkristall in den Aufnahmen erkennen. Die Grenze der Mischphasenbildung (ungefähr 60—70 Mol% SiO_2) fällt etwa mit dem maximalen Austausch $Si/Ge \sim 5/2$ im Zeolith zusammen[7]; das heißt, daß die Mischungslücke durchaus noch kleiner sein kann oder überhaupt verschwindet. Diese Befunde ändern sich nicht, wenn man die Proben nachträglich weitere 60 Stdn. bei 1000° C an Luft glüht.

Analoge Versuche wurden durchgeführt, um auch die Verhältnisse im System: GeO_2—SnO_2 aufzuklären. Es soll lediglich über die entsprechenden Untersuchungen zur Herstellung von zeolithischen Stannogermanaten berichtet werden. In erster Linie wäre zu erwarten, daß Zinn, wenn überhaupt, Germanium geordnet, d. h. auf den Oktaeder-Plätzen allein substituiert.

Kalium-Stannogermanate $K_3HGe_{7-x}Sn_xO_{16} \cdot 4\,H_2O$ wurden in gleicher Weise wie die Kalium-Silikogermanate hergestellt[7]. SnO_2 und GeO_2 wurden gemischt, in geschmolzenes Ätzkali eingetragen und kurz bei 1200° C aufgeschmolzen. Die Schmelzen enthielten Ätzkali im Überschuß und waren bis zu einem Verhältnis $Sn/Ge = 1/6$ glasklar. Die wäßrigen Lösungen trübten sich bereits nach kurzem Stehen in der Kälte infolge Bildung von amorphem Zinnoxyhydrat; sie wurden ca. 60 Stdn. auf dem Wasserbade hydrolysiert.

In der differential-thermoanalytischen Untersuchung wird der Aus-

tausch von Ge durch Sn bereits wahrscheinlich gemacht (Abb. 3), insbesondere durch die Bildung des Tetragermanates bzw. Tetrastannogermanates $K_2(Ge,Sn)_4O_9$. Die exotherme Reaktion verschiebt sich mit

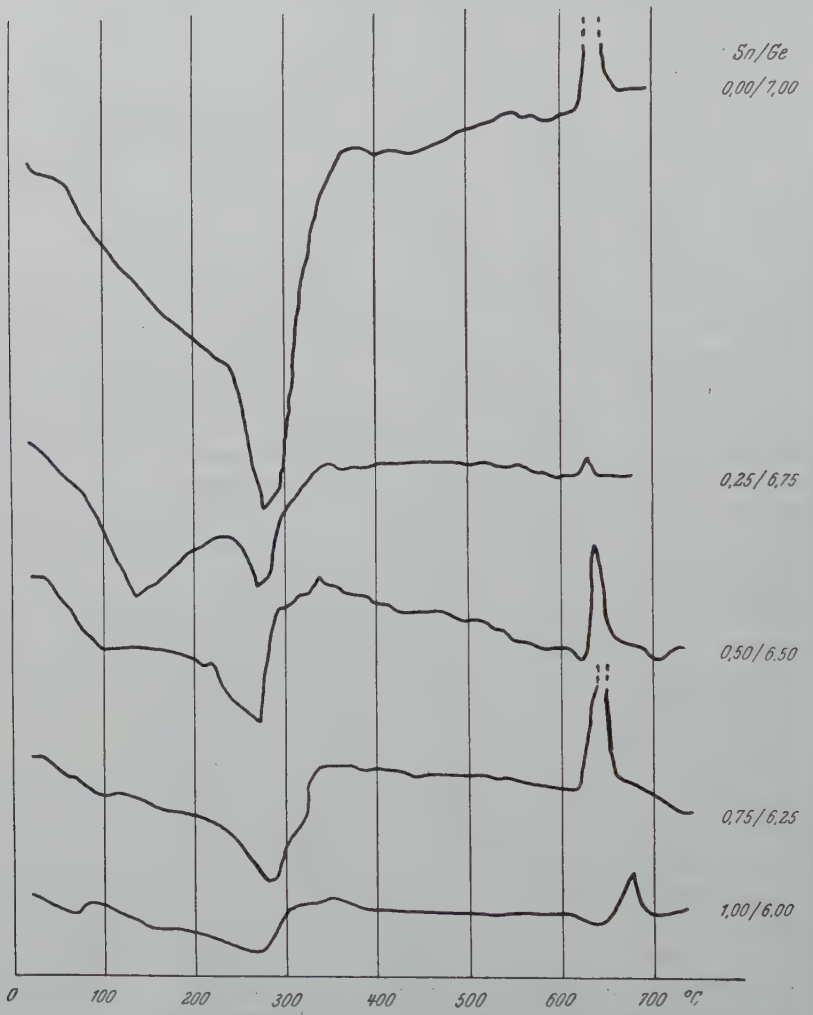


Abb. 3. Kaliumhydrogenstannogermanate: DTA-Kurven
Ordinatenabschnitte proport. Temperaturdifferenz. Die Nullinie ist für die einzelnen Verbindungen in der Ordinatenrichtung verschoben

wachsendem SnO_2-Gehalt nach höheren Temperaturen, analog wie beim $K_2(Ge,Si)_4O_9$.

Röntgenaufnahmen von zeolithischen Kalium-Stannogermanaten lassen klar den Austausch Ge durch Sn am Gang der Gitterkonstante er-

kennen (Abb. 4). Ab einem Verhältnis Sn/Ge > 1/6 läßt sich nicht entscheiden, ob ein weiterer Austausch erfolgt. Die Zeolithverbindung wird nach der gewählten Herstellungsmethode jedoch immer weniger stabil (schlecht kristallisiert) und schließlich tritt SnO_2 in den Proben auf.

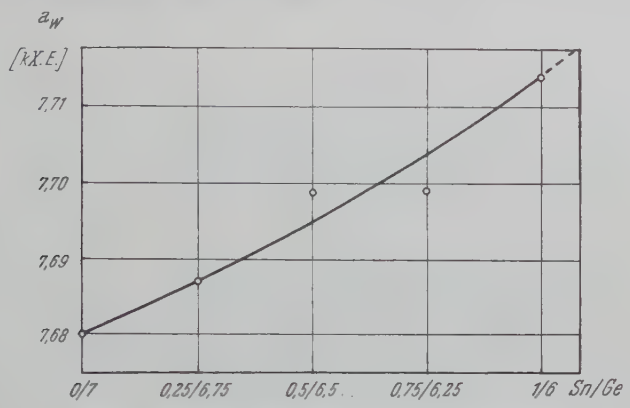


Abb. 4. Kaliumstannogermanate, Gang der Gitterkonstante

Ein empfindliches Kriterium für die Anwesenheit von freiem SnO_2 sind die Dichtebestimmungen.

Die Mischphasenbildung am Tetrastannogermanat ist auch röntgenographisch gut nachweisbar, ähnlich wie beim Kalium-Tetrasilikogermanat.

Über eine Verbindung des Silizium(IV)-fluorids mit Dimethylsulfoxyd

Von

V. Gutmann und **K. Utvary**

Aus dem Institut für Anorganische und Allgemeine Chemie der Technischen Hochschule Wien

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 7. August 1959)

Darstellung, Eigenschaften und Infrarotspektrum einer Koordinationsverbindung von Silizium(IV)-fluorid mit Dimethylsulfoxyd werden beschrieben.

Seit langem ist bekannt, daß im Hexafluorosilikat-ion das Silizium die Koordinationszahl 6 besitzt. Des weiteren wurden mehrere Koordinationsverbindungen des Silizium(IV)-fluorids mit Stickstoffverbindungen gefunden, in denen ebenfalls Silizium die Koordinationszahl 6 erreicht, wie der Vergleich der Infrarotspektren von Natriumhexafluorosilikat mit $SiF_4 \cdot (NH_3)_2$ und $SiF_4 \cdot [HCON(CH_3)_2]_2$ zeigt[1]. *Dhar*, *Doron* und *Kirschner*[2] haben festgestellt, daß in der Verbindung $Si(acac)_3Cl \cdot HCl$ (acac = Acetylaceton) das Kation D,L-$[Si(acac)_3]^+$ in seine optischen Enantiomeren zerlegt werden kann. Dies läßt darauf schließen, daß die Carbonylsauerstoffe des Acetylacetons je zwei Positionen im Komplex besetzen und dadurch zu einer asymmetrischen oktaedrischen Konfiguration führen.

Verbindungen des Silizium(IV)-fluorids, in denen Sauerstoff oder Schwefel als Donor zur Erreichung der Koordinationszahl 6 fungiert, sind bis jetzt mit Sicherheit nicht bekannt. *Schmeißer* und *Jenkner*[3] nehmen bei der Bildung von Dioxan aus Äthylenoxyd und Silizium(IV)-

[1] *T. S. Piper* und *E. G. Rochow*, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 4318 (1954).

[2] *S. K. Dhar*, *V. Doron* und *St. Kirschner*, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 753 (1958).

[3] *M. Schmeißer* und *H. Jenkner*, Z. Naturf. **7 b**, 583 (1952).

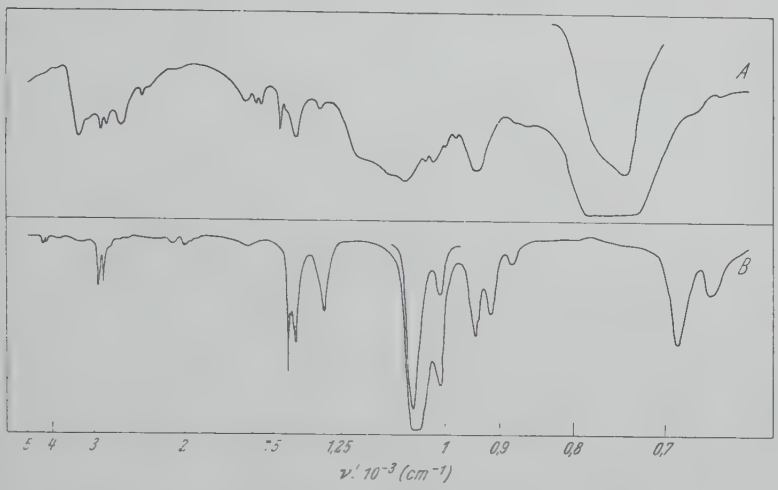


Abb. 1. Infrarot-spektren von: A: $SiF_4[OS(CH_3)_2]_2$ (Festkörperaufnahme in KBr)
B: $OS(CH_3)_2$ in CCl_4 (2—10 μ) und CS_2 (10—16 μ)

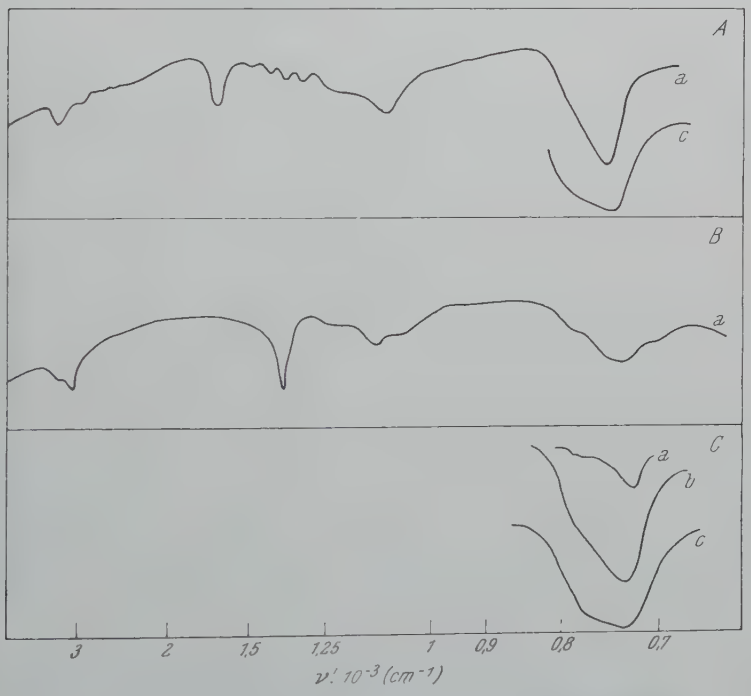


Abb. 2. Infrarot-spektren von: A: $SiF_4[HCON(CH_3)_2]_2$ (Festkörperaufnahme in KJ)
B: $SiF_4(NH_3)_2$ (Festkörperaufnahme in KJ)
C: Na_2SiF_6 (Festkörperaufnahme in KJ)

fluorid die intermediäre Bildung einer Koordinationsverbindung an, die allerdings nicht isoliert werden kann.

Im Verlaufe von Untersuchungen mit Dimethylsulfoxyd[4] wurde beobachtet, daß beim Einleiten von Silizium(IV)-fluorid ein weißer Niederschlag ausfällt, welcher nach entsprechender Reinigung die Zusammensetzung $SiF_4 \cdot [OS(CH_3)_2]_2$ aufweist.

Die Verbindung läßt sich im N_2-Strom unter Normaldruck bei 107 bis 111° C sublimieren und scheidet sich dann in feinkristalliner, krustiger Form ab. Partielle Zersetzung konnte nur dann beobachtet werden, wenn die Temperatur im Sublimationsrohr wesentlich über der Sublimationstemperatur lag.

Zur Klärung der Konstitution wurde das Infrarot-spektrum der Verbindung aufgenommen und einerseits mit dem IR-Spektrum des Dimethylsulfoxyds (Abb. 1) und andererseits mit den IR-Spektren von Na_2SiF_6, $SiF_4(NH_3)_2$ und $SiF_4(DMF)_2$ verglichen* (Abb. 2).

Im Spektrum der Verbindung tritt zwischen $\nu' = 715\ cm^{-1}$ und $\nu' = 759\ cm^{-1}$ eine intensive Bande mit einem Maximum bei $\nu' = 741\ cm^{-1}$ auf. Die gleiche Bande fanden *Miller* und *Wilkins*[5] für Na_2SiF_6 und *Piper* und *Rochow*[1] für $SiF_4 \cdot (DMF)_2$ und $SiF_4 \cdot (NH_3)_2$, so daß auf eine oktaedrische Anordnung geschlossen werden kann.

Eine eindeutige Entscheidung, ob der Sauerstoff oder der Schwefel des Dimethylsulfoxydes als Elektronendonor fungiert, ist auf Grund der geringen Verschiebungen der C—S- und S—O-Frequenzen nicht zu treffen; es ist aber anzunehmen, daß, ähnlich wie in der Verbindung $Cl_5SbOS(CH_3)_2$[6] die Komplexbildung über den Sauerstoff erfolgt.

Experimenteller Teil

Silizium(IV)-fluorid: SiF_4 wurde aus Na_2SiF_6 und konz. H_2SO_4 dargestellt. Um die Bildung des unerwünschten HF zu unterdrücken, wurde das Na_2SiF_6 mit Glaswolle vermischt und das austretende SiF_4 durch ein mit Glaswolle beschicktes und auf 150° C erhitztes Rohr geleitet. Die letzten Spuren von HF wurden in zwei Ausfriergefäßen, die mit CO_2/Aceton auf — 70° C gekühlt waren, entfernt.

Die Umsetzung von Dimethylsulfoxyd mit SiF_4 wurde in benzol. Lösung vorgenommen. Dazu wurde durch die benzol. Dimethylsulfoxydlösung gereinigtes SiF_4 bei Zimmertemp. geleitet. Unter schwacher Wärmeentwicklung bildet sich quantitativ die weiße Additionsverbindung. Diese wurde unter trockenem N_2 (Trockenkammer) von der überstehenden klaren Lösung filtriert, dreimal mit absol. Benzol gewaschen und über P_2O_5 und Paraffin im Vak. getrocknet. Unabhängig von den angewendeten Mengenverhältnissen

---

[4] *V. Gutmann* und *G. Schöber*, Z. analyt. Chem., im Druck.
[5] *F. A. Miller* und *C. A. Wilkins*, Anal. Chem. **24**, 1253 (1952).
[6] *I. Lindqvist*, Abstr. Int. Conf. Coord. Chem. [London] 1959.
* DMF = Dimethylformamid.

$SiF_4 : (CH_3)_2SO$ erhielten wir immer eine Verbindung der Zusammensetzung $SiF_4 \cdot [(CH_3)_2SO]_2$.

Analysenergebnisse: Kohlenstoff und Wasserstoff wurden nach den gebräuchlichen Methoden der Elementaranalyse bestimmt. Zur Fluoranalyse wurde die Verbindung mit 0,1 n NaOH bei 60–80° hydrolysiert und die verbrauchte Natronlauge mit 0,1 n H_2SO_4 zurückgenommen.

Der Schwefelgehalt wurde durch Verbrennen der Probe in der Sauerstoffflasche nach *Schöniger*[7] bestimmt.

$SiF_4 \cdot [(CH_3)_2SO]_2$. Ber. C 18,44, H 4,65, F 29,25, S 24,69.
Gef. C 18,60, H 4,32, F 29,0, S 24,45.

Aufnahmetechnik: Die Infrarotspektren wurden mit einem Doppelstrahlspektrophotometer Perkin-Elmer 21 mit NaCl-Prisma aufgenommen. Der feste Komplex als KBr-Preßling, Dimethylsulfoxyd gelöst in CCl_4 (2—10 μ) und CS_2 (10—16 μ) bei einer Schichtdicke von 78 μ.

Wir danken den Österreichischen Stickstoffwerken, A. G., Linz/Donau, aufrichtig für die Unterstützung der Untersuchung und Herrn Dipl. Chem. *St. Hölzel* für die Durchführung der infrarotspektrographischen Untersuchung.

[7] *W. Schöniger*, Mikrochim. Acta **1956**, 869.

Über den Lösungszustand von Tetraalkylammonium-bromiden in Benzoylbromid

Von

K. Utvary und **V. Gutmann**

Aus dem Institut für Anorganische und Allgemeine Chemie der Technischen Hochschule Wien

(Eingegangen am 13. August 1959)

Die Tetra-n-propyl- und Tetra-n-butylammonium-ionen zeigen in Benzoylbromid bei 25° C keine abnormalen Überführungszahlen und sind nicht solvatisiert.

Leitfähigkeitsmessungen in Benzoylbromid haben gezeigt, daß die gut löslichen quartären Ammoniumbromide starke Elektrolyte sind[1]. Da Überführungsmessungen in Benzoylbromid nicht vorliegen, wurden die Ionenbeweglichkeiten des Tetra-n-propylammonium-ions (= Pr_4N^+), Tetra-n-butylammonium-ions (= Bu_4N^+) und des Bromid-ions indirekt nach der Methode von *Walden* und *Ulich*[2, 3] bestimmt. Diese Methode setzt die Gültigkeit der *Walden*schen Regel

$$\Lambda_o \cdot \eta_o = \text{const.}$$

voraus. Da, wie im folgenden gezeigt wird, die *Walden*sche Regel für symmetrische Tetraalkylammonium-bromide in Benzoylbromid gilt, können *Stokes*che Radien R_{St} und Ionenbeweglichkeit l_o auf Grund der Beziehung

$$l_o \cdot \eta_o = 0{,}819 \cdot 10^{-8} \cdot \frac{|z_i|}{R_{St}}$$

oder

$$\Lambda_o \cdot \eta_o = 0{,}819 \cdot 10^{-8} \sum_1^p \frac{|z_i|}{R_{St}}$$

berechnet werden.

---

[1] *V. Gutmann* und *K. Utvary*, Mh. Chem. **89**, 731 (1958).
[2] *P. Walden*, Z. anorg. Chem. **113**, 113 (1920).
[3] *P. Walden* und *H. Ulich*, Z. physik. Chem. **114**, 297 (1924).

Die *Walden*produkte für Bu_4NBr sind in einer Reihe von nicht-wäßrigen Lösungsmittelgemischen bestimmt worden (Tab. 1). Für Bu_4NBr

Tabelle 1. *Walden*-produkte für Bu_4NBr in verschiedenen nicht-wäßrigen Lösungsmittelgemischen bei 25° C

Lösungsmittel	Anzahl der Mischungen	$\Lambda_0 \cdot \eta_0$ (Mittelwert)	Literatur-hinweis
Methanol—Nitromethan	7	0,529	[4]
Methanol—Benzol	2	0,511	[4]
Methanol—Methyläthylketon..	4	0,540	[5]
Nitrobenzol—CCl_4	1	0,542	[6]

in Benzoylbromid bei 25° C erhält man aus $\eta_0 = 0{,}01798$ Poise[7] und $\Lambda_0 = 30{,}45$[1]

$$\Lambda_0 \cdot \eta_0 = 0{,}548$$

Die Grenzleitfähigkeit Λ_0 von Pr_4NBr ist in nicht-wäßrigen Lösungsmitteln nicht bestimmt worden, kann aber aus den Beweglichkeiten der Ionen Pr_4N^+ und Br^-, die für verschiedene Lösungsmittel bekannt sind, nach dem Gesetz der unabhängigen Ionenwanderung

$$\Lambda_0 = l_0^+ + l_0^-$$

näherungsweise (die Genauigkeiten der Literaturwerte sind nicht bekannt) berechnet werden (Tab. 2).

Tabelle 2. Ionenbeweglichkeiten und *Walden*-produkte von Pr_4N^+ und Br^- in nicht-wäßrigen Lösungsmitteln bei 25° und die daraus errechneten Werte von Λ_0 und $\Lambda_0\eta_0$

Lösungsmittel	Bromid-ion		Tetra-n-propylammonium-ion			
	l_0^-	$l_0^- \cdot \eta_0$	l_0^+	$l_0^+ \cdot \eta_0$	$\Lambda_{0(ber.)}$	$\Lambda_0 \cdot \eta_0$
Methanol.....	55,5[8]	0,303	41,0[8]	0,240	96,5	0,564
Äthanol	25,8[8]	0,285	20,5[8]	0,226	46,3	0,550
Aceton.....	113,0[9]	0,426	78,3[9]	0,240	186,7	0,574
Methyläthylketon	76,4[9]	0,288	60,3[9]	0,227	136,7	0,517
Acetonitril	95,7[8]	0,334	68,2[8]	0,238	163,9	0,572
Nitrobenzol	17,3[9]	0,318	14,8[9]	0,275	32,1	0,594

Für Pr_4NBr in Benzoylbromid folgt mit $\eta_0 = 0{,}01798$ Poise[7] und $\Lambda_0 = 34{,}51$[1]

$$\Lambda_0 \cdot \eta_0 = 0{,}621$$

[4] *R. C. Miller* und *R. M. Fuoss*, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 3076 (1953).
[5] *F. M. Sacks* und *R. M. Fuoss*, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 5172 (1953).
[6] *H. Sadek* und *R. M. Fuoss*, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 5905 (1954).
[7] *V. Gutmann* und *K. Utvary*, Mh. Chem. **89**, 186 (1958).
[8] *Landolt-Börnstein*, Physikal.-Chem. Tabellen, 5. Aufl., 1. Erg.-Bd. (1927).
[9] *J. D'Ans* und *E. Lax*, Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Berlin **1943**, 2141.

Demnach dürfte die *Walden*regel für symmetrische Tetraalkylammoniumbromide in Benzoylbromid gültig sein.

Tabelle 3. Mittelwerte der Produkte $l_0 \cdot \eta_0$ und der *Stokes*chen Radien von Pr_4N^+, Bu_4N^+ und Br^- in verschiedenen Lösungsmitteln (Tab. 2) bei 25° C

Ion	$l_0 \cdot \eta_0$	R_{St}
Pr_4N^+	0,231	3,47
Bu_4N^+	0,194	4,30
Br^-	0,372	2,59

Aus dem Mittelwert der Produkte $l_0 \cdot \eta_0$ für das Br^- in verschiedenen Lösungsmitteln (Tab. 3) ergibt sich seine Ionenbeweglichkeit in Benzoylbromid zu 20,67. Die daraus berechneten Werte für Pr_4N^+ und Bu_4N^+ sowie die *Stokes*chen Radien sind in Tab. 4 eingetragen.

Tabelle 4. Ionenbeweglichkeiten, *Walden*produkte und *Stokes*sche Radien von Pr_4N^+, Bu_4N^+ und Br^- in Benzoylbromid und H_2O bei 25° C

Ion	l_0	$(l_0 \cdot \eta_0)_{PhCOBr}$	$(R_{St})_{PhCOBr}$	$(R_{St})_{H_2O}$
Pr_4N^+	13,85	0,249	3,30	3,88
Bu_4N^+	9,80	0,176	4,75	4,76
Br^-	20,67	0,372	2,19	1,96*

* Berechnet nach *Pauling*

Die auf diese Weise für die untersuchten Ionen in Benzoylbromid ermittelten Größen sind in befriedigender Übereinstimmung mit den entsprechenden Werten in anderen Lösungsmitteln (Tab. 3). Sowohl die Radien der Ionen in Lösung (*Stokes*che Radien) als auch die Ionenbeweglichkeiten zeigen, daß die untersuchten Ionen in Benzoylbromid keine abnormalen Überführungszahlen haben. Aus dem Vergleich der *Stokes*chen Radien von Bu_4N^+, Pr_4N^+ und Br^- in Wasser und Benzoylbromid folgt, daß diese Ionen auch in Benzoylbromid nicht solvatisiert sind.

Über die Michael-Reaktion mit Chinolacetaten, 3. Mitt.

Von

W. Specht und **F. Wessely**

Aus dem II. Chemischen Institut der Universität Wien

(Eingegangen am 15. Juli 1959)

Versuche, von o-Benzochinolacetaten ausgehend die hydroaromatischen (primären) Additionsprodukte der *Michael*-Reaktion zu erhalten, hatten bisher nur bei Ia und Ib mit Malonsäuredinitril Erfolg. Mit p-Benzochinolacetat VI gelingt die Darstellung der primären Additionsprodukte auch mit anderen Reaktionskomponenten, wie z. B. Malonsäurediäthylester.

In Fortsetzung früherer Untersuchungen[1, 2] sollte das Verhalten stärker CH-acider Verbindungen gegen o-Chinolacetate geprüft werden. Wir wollten vor allem versuchen, die primären hydroaromatischen Addukte zu erhalten, wie sie bei der Einwirkung von Diazoalkanen auf Chinolacetate leicht zu fassen sind[3]. Diese Reaktion verläuft bei tiefen Temperaturen ohne jeden Katalysator.

Es ist uns aber bisher nur bei der Addition von Malonsäuredinitril an das 2-Methyl-o-benzochinolacetat (Ia) und das 2,4-Dimethyl-o-benzochinolacetat (Ib) gelungen, die primären Addukte IIa und IIb zu fassen.

Dafür könnte außer der hohen CH-Acidität des Malonsäuredinitrils, die eine wesentlich geringere Menge des basischen Katalysators notwendig macht, auch die Tatsache verantwortlich sein, daß IIa und IIb sich bei der Reaktion als schwer lösliche Verbindungen abscheiden und damit der unter Essigsäureabspaltung verlaufenden Aromatisierung schwerer zugänglich sind. Gegen letzteres spricht aber die Tatsache, daß bei der Einwirkung einer äquimolaren Menge Piperidin auf eine Lösung von IIa in Methylenchlorid kein aromatisches Produkt erhalten werden konnte. Hierbei war die Haupt-

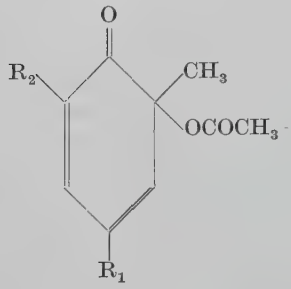
---

[1] *F. Langer* und *F. Wessely*, Mh. Chem. **88**, 298 (1957).

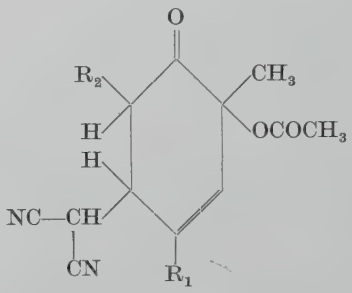
[2] *F. Langer*, *F. Wessely*, *W. Specht* und *P. Klezl*, Mh. Chem. **89**, 239 (1958).

[3] *F. Wessely*, *E. Schinzel*, *G. Spiteller* und *P. Klezl*, Mh. Chem. **90**, 96 (1959).

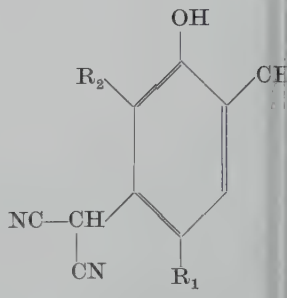
menge des IIa unverändert isoliert worden, während eine kleine Menge in rückläufiger Reaktion in 2-Methyl-o-chinolacetat und Malonsäuredinitril gespalten worden war. Auf keinen Fall erhielten wir IIIa.



I a: $R_1 = R_2 = H$
b: $R_1 = CH_3$, $R_2 = H$
c: $R_1 = R_2 = CH_3$



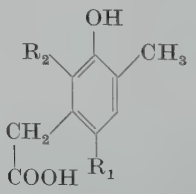
II a: $R_1 = R_2 = H$
b: $R_1 = CH_3$, $R_2 = H$
c: $R_1 = R_2 = CH_3$



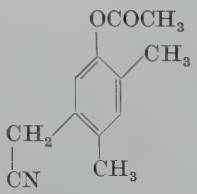
III a: $R_1 = R_2 = H$
b: $R_1 = CH_3$, $R_2 =$
c: $R_1 = R_2 = CH_3$

Bei der Umsetzung des 2,4,6-Trimethyl-o-chinolacetates (Ic) mit Malonsäuredinitril trat mit geringen Mengen Katalysator keine Reaktion ein. Nach Zusatz einer mehr als äquimolaren Menge Piperidin wurde trotz schonender Aufarbeitung nur das schwer lösliche aromatische Produkt IIIc erhalten. Das hydroaromatische Additionsprodukt IIc war nicht darstellbar.

Auch die Verbindungen IIa und IIb lassen sich unter Essigsäureabspaltung aromatisieren. Dies erfolgt am besten auf thermischem Wege mit der durchschnittlichen Ausbeute von 80%. Bei dem Versuch, die Aromatisierung durch OH^- bei tiefen Temperaturen zu katalysieren, traten unerwartete Reaktionen ein, die mit einer CN^--Abspaltung verbunden sind. Näher wurde diese interessante Reaktion und die dabei gebildeten Produkte noch nicht untersucht. Arbeitet man mit Alkali bei höheren Temperaturen, so erhält man die entsprechenden Hydroxyphenyl-essigsäuren IVa und IVb.



IV a: $R_1 = R_2 = H$
b: $R_1 = CH_3$, $R_2 = H$
c: $R_1 = R_2 = CH_3$



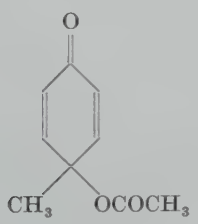
V

Eine andere eigentümliche, unseres Wissens noch nicht bekannte Reaktion beobachteten wir bei dem Versuch, Verbindung IIIb mit Essigsäureanhydrid und Pyridin in der Hitze zu acetylieren. Wir erhielten

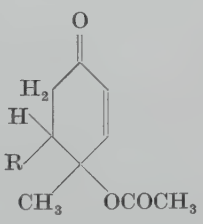
das 5-Acetoxy-2,4-dimethyl-benzylcyanid V. Bei der beschriebenen Reaktion wird also eine der beiden Nitrilgruppen in noch unbekannter Form abgespalten und gegen Wasserstoff ausgetauscht. Die Reaktion, die auch mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat sowie mit Pyridin oder Chinolin bei Zimmertemp. eintritt, wird von uns an weiteren Beispielen noch näher untersucht werden. Ebenso werden wir über weitere Umsetzungen der Verbindungen IIa und IIb und IIIa—IIIc berichten.

Die Konstitution von V wurde durch Acetylierung des (5-Hydroxy-2,4-dimethyl)-benzylcyanides[2] sichergestellt. Zur Konstitutionsermittlung von IIa, IIb und IIIc wurden diese Verbindungen in die bekannten Hydroxyphenylessigsäuren IVa—IVc[1, 2] übergeführt.

Im Gegensatz zu den o-Chinolacetaten, die mit Malonsäurediäthylester, Acetessigsäureäthylester und Acetylaceton unter Bildung von aromatisierten Produkten reagieren[1, 2], addiert das 4-Methyl-p-benzochinolacetat (VI) unter sonst vergleichbaren Bedingungen diese aktiven Methylenkomponenten unter Bildung der hydroaromatischen Additionsprodukte VII—IX. Da diese nicht wie IIa und IIb thermisch aromatisierbar sind, erhält man sie sowohl als schwerlösliche Stoffe aus dem Reaktionsgemisch als auch bei der Aufarbeitung durch Destillation im Ölvakuum.

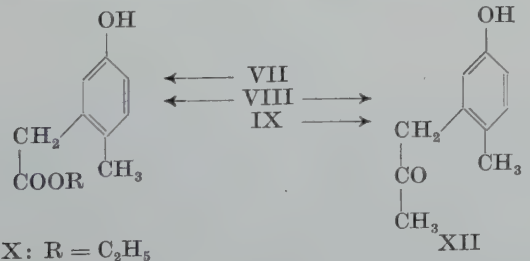


VI



VII: $R = CH(COOC_2H_5)_2$
VIII: $R = CH(COCH_3)(COOC_2H_5)$
IX: $R = CH(COCH_3)_2$

Bei der Einwirkung von Alkali auf VII—IX tritt Aromatisierung ein, doch sind damit auch Veränderungen an der Gruppe R verbunden. VII gab bei der Einwirkung von wäßrigem Alkali bei 0—5° und anschließender Decarboxylierung bei der Destillation den Äthylester X.



X: $R = C_2H_5$
XI: $R = H$

XII

Bei Einwirkung von wäßrigem Alkali bei erhöhter Temperatur entstand die Säure XI. VIII gab bei der Säurespaltung ebenfalls XI, bei der Ketonspaltung XII, dessen Konstitution damit festgelegt ist. Da auch IX bei der alkalischen Spaltung XII ergibt, ist bei allen drei Addukten VII—IX die gleichartige Konstitution bewiesen.

Diese folgt aus der Bromat-titration von XI nach *B. Smith*[4]: Es wurden 1,96 (ber. 2) freie o- oder p-Stellen gefunden. Auf Grund dieses Ergebnisses, des IR-Spektrums und der Tatsache, daß XI kein Lacton bildet, ergibt sich die Konstitution einer (5-Hydroxy -2-methyl-phenyl)-essigsäure.

Die Analysen wurden im Mikroanalytischen Laboratorium (Pd. Dr. *G. Kainz*) des II. Chemischen Institutes ausgeführt. Für die Aufnahme und Diskussion der IR-Spektren danken wir Herrn Dr. *J. Derkosch*.

Experimenteller Teil

A. Umsetzungen von o-Chinolacetaten mit Malonsäuredinitril

a) *2-Methyl-o-chinolacetat* (Ia)

[4-Acetoxy-4-methyl-cyclohexen-(5)-on-(3)-yl]-malonsäuredinitril (II a): 1,66 g Ia (10 mMol) und 0,66 g Malonsäuredinitril (10 mMol) lösten wir in 5 ml absol. Methanol und versetzten diese Lösung tropfenweise mit 0,4 ml Triäthylamin (ca. 3 mMol) bei Zimmertemp., wobei sich die Lösung orange färbte. Die sich bald darauf abscheidenden Kristalle wurden nach 5 Min. abfiltriert und die Mutterlauge im Wasserstrahlvakuum auf die Hälfte eingedampft, wobei sich weitere Kristalle abschieden. Aus Methanol erhielten wir IIa als farblose Kristalle in 88,2% Ausb. Schmp. 158—159°.

$C_{12}H_{12}N_2O_3$. Ber. C 62,06, H 5,21, N 12,06.
Gef. C 61,76, H 5,36, N 12,28.

(3-Hydroxy-4-methyl-phenyl)-malonsäuredinitril (IIIa): 0,232 II a (1 mMol) wurden bei 130° Badtemp. und 10 Torr 1 Stde. erhitzt und dann bei 0,005 Torr destilliert. Zwischen 110 und 120° Badtemp. gingen 0,14 g eines fast farblosen Öles über, welches beim Erkalten kristallisierte und, aus Äther-Petroläther umgelöst, 0,13 g farblose Kristalle IIIa vom Schmp. 95—96° ergab. Ausb. 75,7% d. Th.

$C_{10}H_8N_2O$. Ber. C 69,75, H 4,68, N 16,27.
Gef. C 69,65, H 4,80, N 16,41.

Einwirkung von wäßrigem Alkali auf Verbindung IIIa: 0,15 g IIIa wurden mit 9 ml 10proz. NaOH 16 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Die abgekühlte Lösung wurde filtriert und mit HCl (1:1) angesäuert, mit NaCl gesättigt und ausgeäthert. Die äther. Lösung extrahierten wir mit gesätt. $NaHCO_3$-Lösung. Die wäßrige Schicht wurde wieder mit HCl angesäuert und mit Äther extrahiert. Den mit Wasser gewaschenen und getrockneten Äther-

[4] *B. Smith*, Acta Chem. Scand. **11**, 839 (1957).

extrakt dampften wir im Wasserstrahlvakuum ein und decarboxylierten den Rückstand bei 150° Badtemp. und 12 Torr. Durch Sublimation bei 120° Badtemp. und 0,01 Torr erhielten wir farblose Kristalle vom Schmp. 108—109° (Äther-Petroläther), die durch Mischschmp. mit einem authentischen Präparat[1] als (3-Hydroxy-4-methylphenyl)-essigsäure (IVa) identifiziert wurden.

b) *2,4-Dimethyl-o-chinolacetat* (Ib)

[4-Acetoxy-2,4-dimethyl-cyclohexen-(2)-on-(5)-yl-]malonsäuredinitril (IIb): Zu einer Lösung von 2,70 g Ib (15 mMole) und 0,99 g Malonsäuredinitril (15 mMole) in 10 ml absol. Äther wurden 0,3 g Triäthylamin (ca. 3 mMole) zugetropft, wobei sich die Lösung unter Rotfärbung erwärmte. Bald darauf schieden sich farblose Kristalle ab, die aus Methylenchlorid-Petroläther umkristallisiert wurden. Schmp. 143—144°. Ausb. 67,5% d. Th.

$C_{13}H_{14}N_2O_3$. Ber. C 63,40, H 5,73, N 11,38.
Gef. C 63,89, H 6,07, N 11,34.

Aus der eingedampften Mutterlauge konnten wir durch Destillation bei 0,1 Torr und 140—165° Badtemp. 0,5 g IIIb erhalten, so daß die Gesamtausb. bei der Umsetzung sich zu 86,8% d. Th. berechnet.

(5-Hydroxy-2,4-dimethyl-phenyl)-malonsäuredinitril (IIIb): 0,48 g Verbindung IIb wurden bei 10 Torr durch 1stdg. Erhitzen auf 150° Badtemp. aromatisiert. Die anschließende Destillation bei 0,3 Torr und 140—165° Badtemp. ergab 0,33 g eines farblosen Öles, aus dem sich durch Lösen in Benzol-Petroläther 0,29 g farblose Kristalle (80% d. Th.) vom Schmp. 101° gewinnen ließen.

$C_{11}H_{10}N_2O$. Ber. C 70,95, H 5,41, N 15,05.
Gef. C 70,82, H 5,33, N 14,84.

(5-Acetoxy-2,4-dimethyl)-benzylcyanid (V): 0,3 g IIIb kochten wir mit 1 ml absol. Pyridin und 2 ml Essigsäureanhydrid 1 Stde. unter Rückfluß. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde der Rückstand bei 0,1 Torr destilliert, wobei zwischen 100 und 140° Badtemp. 0,17 g eines fast farblosen Öles übergingen. Dieses ergab aus einer Lösung in Methanol im CO_2-Alkohol-Kältebad Verbindung V als farblose Kristalle vom Schmp. 51—52°. Der Mischschmp. mit einem aus (5-Hydroxy-2,4-dimethyl)-benzylcyanid durch Acetylierung erhaltenen Präparate zeigte keine Depression des Schmp.

$C_{12}H_{13}NO_2$. Ber. C 70,91, H 6,45, N 6,89.
Gef. C 71,19, H 6,70, N 6,98.

Dieselbe Verbindung V erhielten wir auch bei direkter Destillation des rohen Acetylierungsgemisches, weiters durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf Verbindung IIIb in der Hitze und bei der Acetylierung mit Essigsäureanhydrid und Pyridin oder Chinolin bei Zimmertemp.

Einwirkung von wäßrigem Alkali auf Verbindung IIIb: 0,1 g Verbindung IIIb erhitzten wir mit 5 ml 25proz. NaOH 5 Stdn. unter Rückfluß und säuerten die Lösung nach dem Abkühlen auf Zimmertemp. mit verd. HCl (1:1) an. Nach Sättigung mit NaCl wurde ausgeäthert, die äther. Lösung mit wenig Wasser gewaschen, getrocknet und im Wasserstrahlvakuum bei 135 bis 140° Badtemp. decarboxyliert. Die Sublimation des Rückstandes bei 0,05 Torr und 120—140° Badtemp. ergab in 82,6% Ausb. farblose Kristalle,

die durch Mischschmp. mit einem authentischen Präparat[2] als (5-Hydroxy-2,4-dimethyl-phenyl)-essigsäure (IVb) identifiziert wurden.

c) *2,4,6-Trimethyl-o-chinolacetat* (Ic)

(3-Hydroxy-2,4,6-trimethyl-phenyl)-malonsäuredinitril (IIIc): Eine Lösung von 1,94 g Ic (10 mMol) und 0,99 g Malonsäuredinitril (15 mMole) in 3 ml absol. Methanol wurde mit 2 ml Piperidin versetzt, wobei Erwärmung und Rotfärbung auftrat. Nach 5 Min. Schütteln destillierten wir das Methanol bei 10 Torr und Zimmertemp. ab und nahmen den Rückstand in 5 ml Methylenchlorid auf. Zweimaliges Ausschütteln mit je 10 ml verd. HCl (1:1) entfernte das Piperidin. Dabei färbte sich die organische Phase dunkelgrün, die beim Waschen mit $NaHCO_3$-Lösung wieder die ursprünglich gelbe Farbe annahm. Das CH_2Cl_2 dampften wir nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen der Lösung bei 10 Torr und Zimmertemp. ab. Der hellbraune Rückstand (1,94 g) wurde mit 2 ml Äther versetzt, wobei sich 0,4 g farblose Kristalle vom Schmp. 115—116° abschieden, die in 10proz. NaOH löslich waren und mit CO_2 wieder ausgefällt werden konnten. Die Mutterlauge ergab bei der Destillation (0,01 Torr) bei 75—100° Badtemp. 0,52 g nicht umgesetztes Chinolacetat und bei 105—120° Badtemp. noch 0,59 g der oben erhaltenen Kristalle. Gesamtausb. 0,99 g (67,5%, bez. auf umgesetztes Chinolacetat). Farblose Kristalle (IIIc) vom Schmp. 115—116° (Methanol, Äther).

$C_{12}H_{12}N_2O$. Ber. C 71,98, H 6,04, N 13,99.
Gef. C 72,16, H 6,02, N 14,03.

Einwirkung von wäßrigem Alkali auf Verbindung IIIc: Die alkalische Verseifung unter üblichen Bedingungen ergab die bekannte (3-Hydroxy-2,4,6-trimethyl-phenyl)-essigsäure (IVc) vom Schmp. 181° in 63% Ausb. Mischschmp. mit einem authentischen Präparat[2] zeigte keine Depression.

B. Umsetzungen des 4-Methyl-p-chinolacetates (VI)

a) mit *Malonsäurediäthylester*

[2-Acetoxy-2-methyl-cyclohexen-(3)-on-(5)-yl]-malonsäurediäthylester (VII): Lösung A: 3,32 g VI (20 mMole) in 20 ml absol. Äther. Heterogenes Gemisch B: 1,0 g 50proz. Natriumsuspension in Toluol und 4,8 ml Malonsäurediäthylester in 40 ml absol. Äther. Lösung A wurde bei Zimmertemp. unter starkem Rühren zu B tropfenweise zugegeben, wobei sich das Reaktionsgemisch schwach braun färbte. Nach 30 Min. Rühren neutralisierten wir mit Eisessig. Die Reaktionslösung wurde mit Wasser gewaschen, getrocknet und das Lösungsmittel bei Zimmertemp. im Vak. abdestilliert. Das Reaktionsprodukt C nahmen wir in Methanol auf und kühlten die Lösung im CO_2-Alkohol-Kältebad. Dabei schied sich VII in farblosen Kristallen ab. Durch Destillation der Mutterlauge bei 0,1 Torr und 130—160° Badtemp. konnte die Gesamtausb. auf 47,3% gebracht werden. Schmp. 113—114° (Methanol).

$C_{16}H_{22}O_7$. Ber. C 58,88, H 6,80. Gef. C 58,82, H 6,87.

(5-Hydroxy-2-methyl-phenyl)-essigsäure (XI): 0,2 g Verbindung VII versetzten wir mit 4 ml 10proz. NaOH und gaben bis zur klaren Lösung Alkohol zu. Nach 1stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade wurde der Alkohol bei 12 Torr abdestilliert und die Säure XI wie üblich isoliert. Farblose Kristalle vom

Schmp. 170,5° (Äther) in 68,7% Ausb. Zur Analyse wurde die Substanz bei 0,05 Torr und 120° Badtemp. sublimiert.

$C_9H_{10}O_3$. Ber. C 65,05, H 6,07, Äquiv.-Gew. 166,17.
Gef. C 64,96, H 6,04, Äquiv.-Gew. 171.

Bei der Verseifung des oben erwähnten, rohen Reaktionsproduktes C erhielten wir XI in 76,4% Ausb.

Einwirkung von wäßrigem Alkali auf Verbindung VII in der Kälte: Das rohe Reaktionsprodukt C lösten wir in Äther und schüttelten 3mal mit eiskalter n-NaOH aus. Aus der äther. Lösung gewannen wir Verbindung VII in 46% Ausb. Die alkalische wäßrige Lösung wurde sofort in eiskalte 10proz. H_2SO_4 eingetropft und mit Äther extrahiert. Aus der äther. Phase zogen wir die sauren Anteile mit Na_2CO_3-Lösung aus. Die äther. Lösung hinterließ beim Eindampfen nur Spuren eines gelben Öles, das nicht näher untersucht wurde. Aus der Carbonatlösung fällten wir die sauren Anteile mit 10proz. H_2SO_4 aus und lösten sie in Äther. Die gewaschene und getrocknete äther. Lösung wurde eingedampft und bei 12 Torr und 140° Badtemp. decarboxyliert. Die Destillation bei 0,1 Torr und 120—150° Badtemp. ergab ein gelbes Öl, aus welchem wir durch Lösen in Petroläther farblose Kristalle vom Schmp. 51 –52° in 13% Ausb. (bezogen auf eingesetztes rohes Reaktionsprodukt C) erhielten: (5-Hydroxy-2-methyl-phenyl)-essigsäureäthylester (X). Mischschmp. mit dem aus der Säure XI in 92% Ausb. hergestellten Äthylester zeigte keine Depression.

$C_{11}H_{14}O_3$. Ber. C 68,02, H 7,27. Gef. C 68,22, H 7,24.

Aus der Mutterlauge von Verbindung X erhielten wir Verbindung XI.

b) mit *Acetessigsäure-äthylester*

[2-Acetoxy-2-methyl-cyclohexen-(3)-on-(5)-yl]-acetessigsäureäthylester (VIII): Lösung A: 3,32 g VI (20 mMole) in 20 ml absol. Äther. Suspension B: 0,5 g Na und 10 ml Acetessigsäureäthylester in 20 ml absol. Äther. Lösung A wurde unter Rühren bei Zimmertemp. zu B zugetropft. Nach ½ Stde. versetzten wir mit 1,5 ml Eisessig in 5 ml absol. Äther. Beim Einengen der äther. Lösung schieden sich farblose Kristalle ab, die nach Waschen mit Wasser und Umlösen aus Äther-Petroläther einen Schmp. von 128—130° zeigten. Die Mutterlaugen wurden vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand nach Entfernung der Salze mit Wasser aus Äther-Petroläther umkristallisiert, wobei eine weitere Menge an farblosen Kristallen VIII anfiel. Gesamtausb. 46,7% d. Th.

$C_{15}H_{20}O_6$. Ber. C 60,80, H 6,80. Gef. C 60,72, H 6,82.

c) mit *Acetylaceton*

3-[2-Acetoxy-2-methyl-cyclohexen-(3)-on-(5)-yl]-pentandion-(2,4) (IX): Zu einer Lösung von 1,66 g VI (10 mMol) und 1,5 g Acetylaceton in 5 ml absol. Methanol gaben wir bei Zimmertemp. 15 ml einer methanol. Natriummethylatlösung (enthaltend 10 mMol $NaOCH_3$) und erwärmten 2 Min. auf dem Wasserbade. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemp. wurde die Lösung mit Eisessig neutralisiert, das Methanol fast vollständig abgedampft und der Rückstand mit Äther eluiert. Aus der mit Wasser, $NaHCO_3$-Lösung und Wasser gewaschenen und getrockneten äther. Lösung destillierten bei 0,05 Torr und 90—100° Badtemp. 0,63 g Chinolacetat und bei 110—120° Badtemp. 1,46 g

eines farblosen glasigen Öles über. Aus diesem erhielten wir durch Lösen in Benzol-Petroläther IX in Form farbloser Kristalle vom Schmp. 124°. Ausb. 80%, bezogen auf umgesetztes Chinolacetat. IX ist in Wasser unlöslich, in n-NaOH in der Kälte löslich, läßt sich aber nicht mehr durch Ansäuern regenerieren.

Reaktion mit $FeCl_3$: blauviolett.

$C_{14}H_{18}O_5$. Ber. C 63,14, H 6,81. Gef. C 63,18, H 6,84.

(5-Hydroxy-2-methyl-phenyl)-propanon-(2) (XII): 0,2 g Verbindung IX wurden, wie unter Verbindung VIII beschrieben, mit Eisessig/H_2SO_4 3 Stdn. erhitzt. Das durch Destillation erhaltene Öl wurde in das Semicarbazon übergeführt und ließ sich dadurch mit dem aus VIII durch Ketonspaltung erhaltenen Keton XII identifizieren.

Umsetzungen mit VIII

1. *Aromatisierungsversuche*

a) *durch thermische Behandlung*: Verbindung VIII wurde 30 Min. bei 12 Torr auf 175° erhitzt und dann bei 0,2 Torr destilliert, wobei wir zwischen 145—165° Badtemp. die eingesetzte Verbindung zurückgewannen.

b) *durch Einwirkung von trockenem HCl-Gas*: In eine Lösung von 0,5 g VIII in 20 ml absol. Äther wurde bei Zimmertemp. 1 Stde. trockenes HCl-Gas eingeleitet. Nach Abdampfen des Lösungsmittels im Wasserstrahlvakuum bei Zimmertemp. blieben farblose Kristalle zurück, die sich als identisch mit dem eingesetzten Produkt erwiesen.

2. *Säurespaltung*: 0,5 g VIII versetzten wir mit 10 ml 25proz. NaOH, ließen die Lösung 12 Stdn. stehen und sättigten dann mit CO_2. Nach dem Ausäthern wurde die äther. Lösung eingedampft, wobei nur geringe Spuren eines Öles zurückblieben. Die mit 20proz. H_2SO_4 angesäuerte wäßrige Lösung extrahierten wir mit Äther und erhielten aus der äther. Phase in 62% Ausb. die Säure XI.

3. *Ketonspaltung*: 0,3 g VIII versetzten wir mit 0,6 ml Eisessig, 0,2 ml Wasser und 0,6 ml konz. H_2SO_4 und erhitzten 3 Stdn. auf dem Wasserbade[5]. Anschließend wurde mit 20proz. NaOH gegen Phenolphthalein alkalisch gemacht, mit CO_2 gesättigt und ausgeäthert. Bei der Destillation des Rückstandes (0,05 Torr und 140—150° Badtemp.) erhielten wir 0,12 g eines gelben Öles (XII), das nicht kristallisiert erhalten werden konnte.

Semicarbazon von XII: farblose Kristalle vom Schmp. 169—170° (Methanol).

$C_{11}H_{15}N_3O_2$. Ber. C 59,71, H 6,83, N 18,99.
Gef. C 59,45, H 6,65, N 19,40.

---

[5] *B. E. Hudson* und *Ch. R. Hauser*, J. Amer. Chem. Soc. **63**, 3163 (1941).

Reduktionsprodukte des 8-Nitronaphthaldehydes-(1)

(Eine neue Synthese des Benz[cd]indolins)

Von

G. Spiteller*

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der Universität Innsbruck

(Eingegangen am 31. Juli 1959)

Durch katalytische Reduktion des 8-Nitronaphthaldehydes-(1) V in alkohol. Lösung mit PtO_2 entsteht in guter Ausbeute das instabile Benz[cd]indolin VII. Die weitere katalytische Reduktion seines stabilen N-Acetylderivates VIII führt zu einem acetylierten 1,2.6,7,8,8a-Hexahydro-benz[cd]indol XI. Bei der Reduktion des Dimethylacetals von V mit Natrium und Alkohol erhält man das 8-Amino-1-methyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin XVII.

Als Ausgangsmaterial für die Lysergsäuresynthese von *Woodward*[1] sowie für Syntheseversuche anderer Arbeitskreise diente ein geeignet substituiertes Hexahydro- bzw. Tetrahydrobenz[cd]indolderivat.

Während *Uhle*[2] das Ringsystem des Tetrahydrobenz[cd]indols I und später *Woodward*[1] jenes des Hexahydrobenz[cd]indols II von einem Indolderivat ausgehend aufbauten, versuchten *Jacobs* und *Gould*[3] sowie *Grob*[4] dieses Problem durch Hydrierung geeigneter Verbindungen des Naphthalins zu lösen.

Hier soll über Modellversuche berichtet werden, die ebenfalls die Darstellung von Tetra- bzw. Hexahydrobenz[cd]indol-derivaten zum Ziele hatten.

---

* dzt. II. Chemisches Institut der Universität Wien.

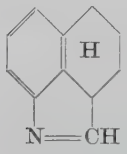
[1] *E. C. Kornfeld, E. J. Fornefeld, G. B. Kline, M. J. Mann, R. G. Jones* und *R. B. Woodward*, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 5256 (1954).

[2] *F. C. Uhle*, J. Amer. Chem. Soc. **71**, 761 (1949).

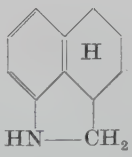
[3] *W. A. Jacobs* und *R. G. Gould*, J. Biol. Chem. **120**, 141 (1937).

[4] *C. A. Grob* und *Hj. U. Schmid*, Helv. chim. Acta **33**, 1955 (1950).

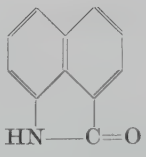
Jacobs und *Gould* hatten durch Natrium/Alkohol-Reduktion von Naphthostyril III, in dem der tricylische Ring des Benz[cd]indols bereits vorgebildet ist, das Tetrahydrobenz[cd]indol II erhalten, daneben allerdings in ziemlicher Menge ein weiteres Reduktionsprodukt, das 8-Amino-1-hydroxymethyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin IV.



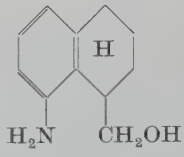
I



II



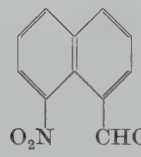
III



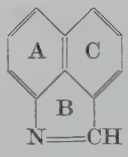
IV

Als Ausgangsmaterial für die im folgenden beschriebenen Versuche wurde ebenfalls ein Naphthalinderivat, der 8-Nitronaphthaldehyd-(1) V[5], gewählt.

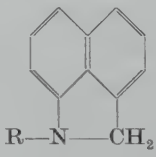
Durch Reduktion sollte die Nitro- in die Amino-gruppe übergeführt werden und der auf diese Weise dargestellte Aminoaldehyd in einer intramolekularen Ringschlußreaktion unter Wasseraustritt das bisher nicht bekannte Benz[cd]indol VI bilden. Dieses hätte dann weiter reduziert werden sollen. Die skizzierte Syntheseroute hätte gegenüber der von *Gould* den Vorteil wesentlich milderer Reduktionsbedingungen gehabt, so daß die Möglichkeit unerwünschter Nebenreaktionen geringer geworden wäre.



V



VI



VII: R = H
VIII: R = $COCH_3$

Die katalytische Reduktion des 8-Nitronaphthaldehydes-(1) V war bereits von *Ruggli*[6] versucht worden, doch berichtete er, daß nach Aufnahme von 3 Mol H_2 lediglich ein amorphes, nicht acetylierbares Pulver entstand.

Im Gegensatz zu den Versuchen *Rugglis* gelang es, durch Hydrierung von V mit PtO_2 als Katalysator in alkohol. Lösung unter Druck und etwas erhöhter Temperatur in guter Ausbeute ein instabiles kristallines Reaktionsprodukt zu fassen (Vers. 1). Dieses war allerdings nicht das gesuchte Benz[cd]indol VI, sondern eine weiter hydrierte Verbindung, das bereits von *Stoll*[7] beschriebene, durch $LiAlH_4$-Reduktion von Naphthostyril III erhaltene Benz[cd]indolin VII. Zur weiteren Charakterisierung wurde VII mit Essigsäureanhydrid und Pyridin in sein ebenfalls schon von *Stoll* dargestelltes stabiles N-Acetylderivat VIII übergeführt. Die

[5] *G. Spiteller* und *J. Derkosch*, Mh. Chem. **90**, 634 (1959).
[6] *P. Ruggli* und *E. Burckhardt*, Helv. chim. Acta **23**, 441 (1940).
[7] *A. Stoll, Th. Petrzilka* und *J. Rutschmann*, Helv. chim. Acta **33**, 2254, (1950).

Identität unserer Verbindung mit der von *Stoll* wurde durch Schmelzpunkt und Analyse sichergestellt.

Damit gelang es zu zeigen, daß auch vom 8-Nitronaphthaldehyd-(1) ausgehend das Benz[cd]indolsystem aufgebaut werden kann. Gleichzeitig wurde, da die 8-Nitronaphthylketone[5] — wie in einer folgenden Arbeit gezeigt werden wird — in ähnlicher Weise reduzierbar sind, ein neuer Weg zur Darstellung der bisher nur schwer zugänglichen 2-substituierten Benz[cd]indoline gewiesen.

Weil das Benz[cd]indolin wegen seiner Labilität weiteren Reduktionsversuchen unzugänglich war, wurden diese an seinem stabilen N-Acetylderivat VIII ausgeführt.

Sowohl Naphthalin als auch Naphthoesäure lassen sich mit Natriumamalgam in ihre Dihydroverbindungen überführen. Ein gleiches wurde von VIII erwartet. Das Dihydronaphthalin-system hätte sich nach der Verseifung des schützenden Acetylrestes zum Tetrahydrobenz[cd]indol I isomerisieren sollen. VIII wurde jedoch entgegen diesen Erwartungen von Natriumamalgam nicht angegriffen, auch milde katalytische Reduktionsversuche lieferten das unumgesetzte Ausgangsmaterial zurück.

Erst unter erhöhtem Druck und bei erhöhter Temperatur entstand bei der katalytischen Reduktion mit Pd/C in Eisessig eine kristalline Verbindung (Vers. 2).

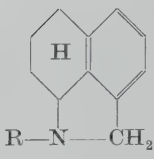
Die Analyse ergab für die Bruttoformel $C_{13}H_{15}NO$ stimmende Werte, wodurch der desacetylierten Verbindung die Formel eines Hexahydrobenz[cd]indols zukommen mußte. Zur Beantwortung der Frage, welcher Teil des Naphthalinringes der Hydrierung anheim gefallen war, wurde die Acetylgruppe mit 2 n HCl verseift (Vers. 3). Die verseifte Verbindung sollte, falls der Kern A bei der Hydrierung aromatisch geblieben war, nur die schwach basischen Eigenschaften eines Anilinderivates zeigen, war Kern A jedoch hydriert worden, so mußte die verseifte Verbindung eine starke cycloaliphatische Base sein.

Das instabile, stark basische (Carbonatbildung an der Luft) Verseifungsprodukt IX kristallisierte nicht und wurde daher als Chlorhydrat zur Analyse gebracht. Die als sekundär erkannte Natur des N-Atoms (Bildung eines kristallinen Nitrosoderivates X) bewies das Vorliegen eines tricyclischen Ringes. Die freie Base IX ließ sich mit Essigsäureanhydrid und Pyridin in ihr Acetylderivat XI rücküberführen.

Diese Befunde sowie die starke Basizität von IX zeigten, daß in der Verbindung IX ein kondensiertes Dihydroisoindolsystem vorliegt, das als 1,2,6,7,8,8a-Hexahydrobenz[cd]indol bezeichnet werden kann. Dihydroisoindole werden als starke Basen beschrieben, die an der Luft CO_2 anziehen[8].

---

[8] *E. Späth* und *F. Breusch*, Mh. Chem. **50**, 354 (1928).



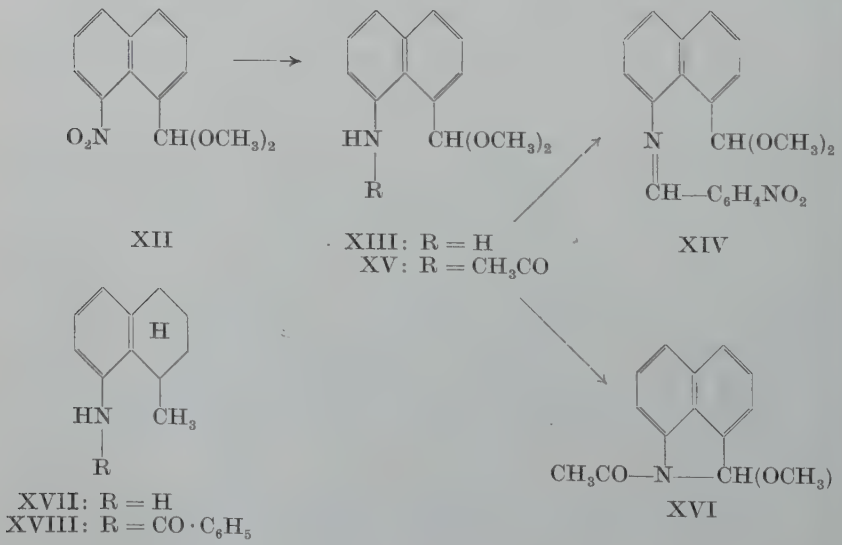
IX: R = H X: R = NO XI: R = CH_3CO

Da bei der Hydrierung des N-Acetyl-benz[cd]indolins VIII nicht der Kern C, sondern Kern A angegriffen wurde, schien es aussichtslos, auf diesem Weg die Darstellung von I bzw. II anzustreben. Für die folgenden Versuche wurde daher das 8-Nitronaphthaldehyd-dimethylacetal XII[5] eingesetzt. Von dem gegen Alkali stabilen Acetal war zu erwarten, daß es nach der Reduktion zum Aminoacetal mit Säure zum Benz[cd]indol ringgeschlossen werden könnte.

Bei der katalytischen Reduktion von XII mit PtO_2 in Alkohol ließ sich nach Aufnahme von 3 Mol H_2 ein sehr instabiles Öl XIII fassen (Vers. 4). Aus der nicht destillierbaren Verbindung, die die typischen Eigenschaften eines primären aromatischen Amins zeigte, wurde durch Umsatz mit p-Nitrobenzaldehyd ein kristallines Derivat XIV erhalten. Die Analysenwerte von XIV entsprachen der erwarteten Bruttoformel $C_{20}H_{18}N_2O_4$, so daß in der öligen Verbindung XIII das 8-Aminonaphthaldehyd-dimethylacetal vorliegen muß.

Versuche, durch saure Behandlung von XIII den Ringschluß zum Benz[cd]indol zu erzielen, scheiterten an der Instabilität der Verbindung.

Mit Essigsäureanhydrid und Pyridin konnte XIII zum stabilen N-Acetylderivat XV acetyliert werden (Vers. 5). XV wurde ebenso



wie VIII von Natriumamalgam nicht angegriffen; bei der katalytischen Reduktion mit PtO_2 bei erhöhter Temperatur und unter Druck trat Verharzung ein. Dagegen entstand aus XV beim bloßen Erhitzen in einer H_2-Atmosphäre unter Druck unter Abspaltung von einem Mol Methanol das 1-Acetyl-2-methoxybenz[cd]indolin XVI (Vers. 6).

Bei der Reduktion von XII mit Na und Alkohol wurde in guter Ausbeute ein öliges, basisches Reaktionsprodukt erhalten (Vers. 7). Dieses besaß eine primäre aromatische Aminogruppe, wie sich durch Diazotierung und Kupplung mit β-Naphthol zu einem Farbstoff beweisen ließ. Die Analyse des kristallisierten N-Benzoylderivates XVIII lieferte für die Formel $C_{18}H_{19}NO$ stimmende Werte, so daß in der freien Base nur das 8-Amino-1-methyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin XVII vorliegen kann. Die Acetalgruppe war also bei der Natrium/Alkohol-Reduktion in die Methylgruppe übergeführt worden.

Herrn Prof. Dr. *H. Bretschneider* danke ich für die Überlassung des Arbeitsgebietes und zahlreiche anregende Diskussionen.

Die Analysen wurden im Mikrolabor (Doz. Dr. *G. Kainz*) des II. Chemischen Institutes der Universität Wien ausgeführt.

Experimenteller Teil

Vers. 1: Katalytische Reduktion von 8-Nitronaphthaldehyd-(1) V zum Benz[cd]indolin VII: 2 g V, 200 mg PtO_2 und 50 ml Alkohol wurden unter 70 atü H_2-Druck bei 40° 2 Stdn. im Autoklaven geschüttelt. Schon beim Abfiltrieren des Katalysators färbte sich die ursprünglich hellgelbe Hydrierlösung rot. Sie zeigte eine stark positive Fichtenspanreaktion[5] und ergab mit n/10 HCl eine intensive Blaufärbung[7]. Nach dem Abdestillieren des Alkohols im Vak. verblieb ein rotes Öl, das beim Anreiben mit einigen Tropfen Alkohol kristallisierte. Die ursprünglich fast weißen Kristalle färbten sich beim Stehen an der Luft rasch blau. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol schmolz die Verbindung unscharf zwischen 68—75°. Ausb. 1,4 g (90% d. Th.) an VII.

Zur *Acetylierung* wurden 1,4 g VII in 2,6 ml Pyridin gelöst und tropfenweise 2 g Essigsäureanhydrid unter Kühlung zugefügt. Nach eintägigem Stehen wurde von der rötlich gefärbten Lösung der Vakuum-eindampfrest hergestellt. Es schieden sich 1,2 g (67% d. Th.) weiße Kristalle VIII ab, die zur Analyse aus Alkohol umkristallisiert wurden. Schmp. 105—106°.

$C_{13}H_{11}NO$ (197,3). Ber. N 7,10. Gef. N 7,13.

VIII wird besser durch Reduktion von V ohne Isolierung des instabilen VII dargestellt. Das nach der Hydrierung von V erhaltene ölige Rohprodukt wird sofort acetyliert. Sollte das Reaktionsprodukt infolge von Verunreinigungen dunkel gefärbt sein und nicht kristallisieren, so kann es durch Kugelrohrdestillation gereinigt werden. VIII geht zwischen 150—160° bei einem Druck von 0,5 mm über.

Vers. 2: Katalytische Reduktion von VIII zum N-Acetyl-1,2,6,7,8,8a-hexahydrobenz[cd]indol XI: 1 g VIII wurde in 25 ml Eisessig gelöst und

nach Zusatz von 300 mg Pd/C 4 Stdn. bei 120—140 atü H_2-Druck zwischen 110 und 120° im Autoklaven geschüttelt. Das farblose Katalysatorfiltrat hinterließ einen rötlichen Eindampfrest, der in Äther aufgenommen und — nach dem Abfiltrieren von etwas unlöslichem Harz — im Kugelrohr destilliert wurde. Zwischen 133—138° bei 0,5 mm Druck ging ein farbloses Öl über, das in der Vorlage kristallisierte. Die Verbindung ist in Alkohol sehr leicht löslich und wurde daher zur Analyse aus Äther umkristallisiert. Ausb. 0,6 g (61% d. Th.) an XI. Schmp. 114—115°.

$C_{13}H_{15}NO$ (201,3). Ber. C 77,56, H 7,52. Gef. C 77,37, H 7,40.

Vers. 3: Verseifung des N-Acetyl-1,2,6,7,8,8a-hexahydrobenz[cd]indols XI zu IX: 0,6 g XI wurden in 20 ml 2 n HCl 2 Stdn. am siedenden Wasserbad unter Rückflußkühlung erhitzt. Nach dieser Zeit war eine homogene, tief rote Lösung entstanden. Sie wurde zur Entfernung geringer Mengen Neutralteile mit Äther extrahiert, dann mit 2 n NaOH alkalisiert und die ölig abgeschiedene Base ausgeäthert. Der Eindampfrest dieses Ätherextrakts wurde im Kugelrohr destilliert. Zwischen 75 und 85°/0,5 mm ging ein farbloses Öl über, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. Ausb. 0,4 g (84% d. Th.) an IX.

Die sehr leicht in organischen Solventien, schwerer in Wasser lösliche Base färbte sich bei Luftzutritt rot und zog begierig CO_2 an. Die wäßrige Lösung färbte Phenolphthalein rot. Die Base gab keine positive Fichtenspanreaktion, mit *Ehrlichs* Reagenz färbte sie sich erst rot und dann blau.

Um zu einer kristallinen Verbindung zu gelangen, wurde IX in das Chlorhydrat übergeführt: Man löste 125 mg Base in 2 ml Aceton und fällte das Chlorhydrat mit absol. Äther. Nach dem Umkristallisieren aus einem Gemisch Alkohol: Aceton (1:5) wurden 84 mg (55% d. Th.) weiße Kristalle vom Schmp. 214—216° u. Zers. erhalten.

$C_{11}H_{14}ClN$ (195,7). Ber. C 67,50, H 7,22, N 7,16.
Gef. C 67,65, H 7,47, N 7,35.

Zur Überführung der Base IX in ihr N-Nitrosoderivat X wurden 215 mg IX in 7 ml 2 n HCl gelöst und auf — 4° abgekühlt. Nach Zufügen einer Lösung von 200 mg $NaNO_2$ in 5 ml Wasser schied sich unter Trübung zuerst ein Öl ab, das nach längerem Stehen kristallin erstarrte (120 mg = 66% d. Th., da aus der Mutterlauge noch 65 mg unumgesetzte Base zurückgewonnen werden konnten). Zur Analyse wurde aus Alkohol umkristallisiert. Die gelb gefärbten Kristalle zeigten einen Schmp. von 72—73°. Die Verbindung gab eine positive *Liebermann*sche Reaktion.

$C_{11}H_{12}N_2O$ (188,3). Ber. N 14,88. Gef. N 14,84.

Zur *Acetylierung* der Base IX zu XI wurden 150 mg IX in 5 ml Pyridin gelöst und 3 ml Essigsäureanhydrid zugefügt. Nach 1stdg. Erhitzen am siedenden Wasserbad zog man das überschüssige Pyridin und Essigsäureanhydrid im Vak. ab und nahm den Rückstand in Äther auf. Zur Entfernung nicht umgesetzter Base wurde mit n-HCl ausgeschüttelt, neutral gewaschen und der Eindampfrückstand der getrockneten Ätherlösung hergestellt. Bei der folgenden Kugelrohrdestillation ging zwischen 130 und 140°/0,5 mm ein farbloses Öl über, das beim Anreiben mit Äther kristallisierte. Ausb. 120 mg (63% d. Th.). Mit XI trat bei der Mischschmelzpunktsprobe keine Depression ein.

Vers. 4: Reduktion von 8-Nitronaphthaldehyd-dimethylacetal XII[5] zum Amino-acetal XIII: 206 mg XII wurden in 10 ml Alkohol gelöst und zu 40 mg aushydriertem PtO_2 in einer alkohol. Lösung von 40 mg Natriumacetat zugefügt. Nach 15 Min. war die für die Aufnahme von 3 Mol H_2 berechnete Menge Wasserstoff verbraucht (64 ml), darüber hinaus wurden noch 6 ml H_2 aufgenommen. Der Katalysator wurde abfiltriert und die farblose alkohol. Lösung im Vak. in der Kälte zur Trockene gebracht. Der Rückstand, ein farbloses Öl, wurde in absol. Benzol aufgenommen und dadurch vom abgeschiedenen Natriumacetat getrennt. Nach Entfernung des Benzols im Vak. verblieb ein helles Öl, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte.

Das nicht destillierbare Öl färbte sich mit Säuren sofort blau, nach kurzfristigem Stehen ging es in einen braunen schmierigen Körper über. Eine primäre aromatische Aminogruppe ließ sich durch Diazotieren und anschließende Kupplung mit β-Naphthol zu einem roten Farbstoff nachweisen.

Zur *Darstellung des p-Nitrobenzyliden-derivates* XIV wurden 530 mg XIII mit 20 ml einer alkohol. Lösung von 545 mg p-Nitrobenzaldehyd versetzt und 5 Min. am Wasserbad gelinde erwärmt. Aus der rötlich-gelben Lösung setzten sich beim Erkalten 630 mg (73% d. Th.) gelbe Kristalle XIV ab, die zur Analyse aus Alkohol umkristallisiert wurden. Schmp. 151°.

$C_{20}H_{18}N_2O_4$ (350,4). Ber. N 8,00. Gef. N 8,10.

Vers. 5: Darstellung von 8-Acetylaminonaphthaldehyd-dimethylacetal XV aus XIII: 218 mg XIII wurden mit je 2 ml Essigsäureanhydrid und Pyridin 1 Stde. am Wasserbad erhitzt. Die ursprünglich rote Lösung färbte sich allmählich braun. Nach dem Entfernen des überschüssigen Pyridins und Essigsäureanhydrids im Vak. wurde der dunkle Rückstand einer Kugelrohrdestillation bei 0,5 mm unterworfen. Zwischen 150 und 160° ging ein gelblich gefärbtes Öl über, das beim Anreiben mit Äther kristallisierte. Durch Umkristallisieren aus 70proz. Methanol ließen sich 90 mg (35% d. Th.) weiße Kristalle XV vom Schmp. 84° isolieren.

$C_{15}H_{17}NO_3$ (259,3). Ber. CH_3CO 23,93. Gef. CH_3CO 23,75.

Vers. 6: Darstellung von 1-Aceyl-2-methoxy-benz[cd]indolin XVI aus XV: 2,1 g XV wurden in 40 ml Eisessig gelöst und 2 Stdn. bei 50° unter 100 atü in einer Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. Die gelb gefärbte Lösung wurde mit Wasser verdünnt und ausgeäthert. Die neutral gewaschene und zur Trockene gebrachte Ätherlösung hinterließ einen gelblich gefärbten Rückstand, der beim Anreiben kristallin erstarrte. Zur weiteren Reinigung wurde bei 0,5 mm im Vak. destilliert. Zwischen 150 und 170° ging ein zähes Öl über, das in der Vorlage kristallisierte. Zur Analyse wurde aus 70proz. Methanol umkristallisiert. Ausb. 1,38 g (75% d. Th.).

$C_{14}H_{13}NO_2$ (227,3). Ber. C 73,98, H 5,77, N 6,16.
Gef. C 74,08, H 5,68, N 6,31.

Vers. 7: Reduktion von 8-Nitronaphthaldehyd-dimethylacetal XII zu 8-Amino-1-methyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin XVII: 4 g XII wurden in 100 ml absol. Alkohol gelöst, die Lösung zum Sieden erhitzt und anteilweise 10 g Na eingetragen. Nach Verbrauch des Na wurde noch 15 Min. weitergekocht, dann abgekühlt, mit ca. 100 ml Wasser verdünnt und ausgeäthert. Die rote Ätherlösung wurde zur Gewinnung der basischen Anteile mit n-HCl ausgeschüttet. Die wäßrige Lösung wurde mit 2 n-NaOH alkalisiert, die

ölige Base in Äther aufgenommen, die Ätherlösung gewaschen, getrocknet und dann der Äther im Vak. abdestilliert. Als Rückstand verblieben 2,67 g (98% d. Th.) eines roten Öles, das durch Kugelrohrdestillation bei 0,5 mm Druck gereinigt wurde. Zwischen 120 und 130° ging ein farbloses, stark nach aromatischen Basen riechendes Öl über, das nicht zur Kristallisation zu bringen war.

Mit β-Naphthol bildete dieses Öl nach vorangegangener Diazotierung einen roten Farbstoff.

Um zu einer kristallisierenden Verbindung zu gelangen, wurde die Base XVII in ihr N-Benzoylderivat XVIII übergeführt: 2 g XVII wurden in 60 ml 2 n-Natronlauge tropfenweise mit 3 g Benzoylchlorid versetzt. Nach kräftigem Schütteln schied sich ein gelbliches Öl ab, das beim Anreiben mit Äther kristallisierte. Zur Analyse wurde aus Alkohol umkristallisiert. Ausb. 1,8 g (59% d. Th.), Schmp. 184°.

$C_{18}H_{19}NO$ (265,4). Ber. N 5,28. Gef. N 5,47.

Leitfähigkeitsmessungen in Phosphoroxychlorid.* 5. Mitt.:[1]

Eisen(III)-chlorid und Aluminiumchlorid

Von

V. Gutmann und **M. Baaz**

Aus dem Institut für Anorganische und Allgemeine Chemie der Technischen Hochschule Wien

Mit 7 Abbildungen

(Eingegangen am 22. Juli 1959)

Das Komplexion $FeCl_4^-$ ist auch in Phosphoroxychlorid sehr stark, nicht wesentlich solvolysiert, solvatisiert oder zu Polyionen assoziiert. Dagegen zeigt ein Vergleich einiger physikalisch-chemischer Eigenschaften von Eisen(III)-chlorid und Aluminiumchlorid mit ihren $POCl_3$-Verbindungen in diesen das Vorliegen von O-Koordination. In Lösung liegt $FeCl_3$ auch im verd. Zustand noch als Polyion vor; das Verhältnis Ladung:Fe ist kleiner als 1:3. $AlCl_3$ besitzt als in $POCl_3$ amphoteres Chlorid eine um Größenordnungen zu hohe Leitfähigkeit; das geht vermutlich auf Koordinationsformen des Typs $[AlCl_4]^-$ $[AlCl_2(POCl_3)_2]^+$ zurück.

Eisen(III)- und Aluminiumchlorid können ähnlich dem Antimon(III)-chlorid mit Donoren Komplexe bilden. Eisen(III)-chlorid bildet mit konz. Salzsäure $FeCl_4$-Ionen[2]; die Tendenz zur Bildung von Verbindungen mit O—Fe- und N—Fe-Bindungen ist weniger stark ausgeprägt. Aluminiumchlorid ist sowohl zur Bildung von Chlorid- als auch zur Bildung von Sauerstoffkomplexen befähigt, wie die Verwendbarkeit als *Friedel-Crafts*-Katalysator bei Alkyl- und Acylhalogeniden sowie bei der Ätherspaltung zeigt. Die Untersuchungen des Verhaltens des Antimon(V)-chlorids und seiner Komplexe mit Chloridionen und Phosphoroxychlorid haben die Annahme der Konkurrenz von O- und Cl^--Koordination in

* Zugleich 16. Mitt. der Reihe: Das Solvosystem Phosphoroxychlorid.

[1] 4. Mitt.: *M. Baaz* und *V. Gutmann*, Mh. Chem. **90**, 426 (1959).

[2] *H. L. Friedman*, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 5 (1952).

Lösung von Phosphoroxychlorid bestätigt[1]. Ähnliche Verhältnisse sind auch beim Eisen(III)- und Aluminiumchlorid zu erwarten.

Die Existenz des $FeCl_4^-$-Ions in Lösung von Phosphoroxychlorid

Die Existenz und Stärke des $FeCl_4^-$-Ions in Phosphoroxychlorid wird folgendermaßen bewiesen:

1. Die konduktometrische Titration von Eisen(III)-chlorid mit Tetraäthylammoniumchlorid und umgekehrt bei Konzentrationen von etwa

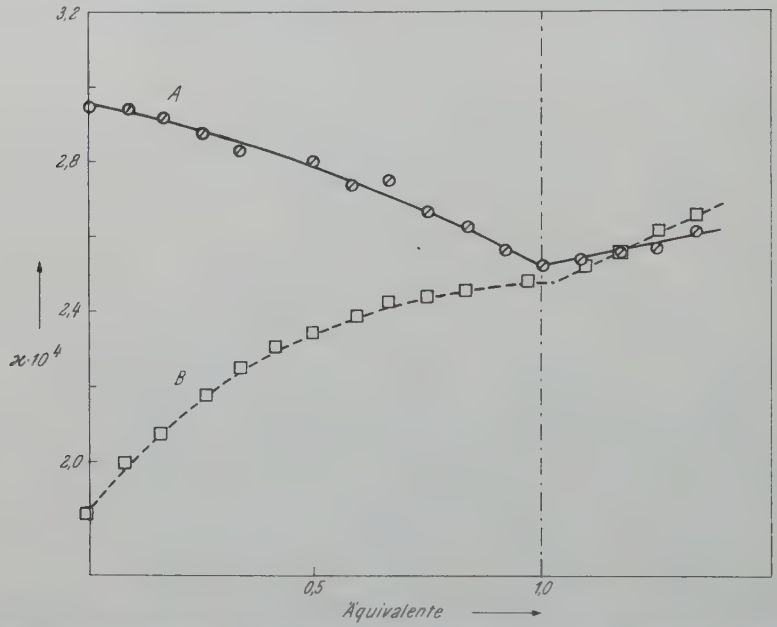


Abb. 1. Konduktometrische Titration von $(C_2H_5)_4NCl$ mit $FeCl_3$ (A) und umgekehrt (B) bei Konzentrationen von etwa 10^{-2} Mol/Liter

10^{-2} Mol/Liter gibt beim Äquivalenzpunkt (Molverhältnis 1:1) einen deutlichen Knickpunkt, der die Bildung eines Komplexes anzeigt. Dieser besitzt etwa die Dissoziation einer Ionenverbindung (Abb. 1).

2. Die potentiometrische Titration von Tetraäthylammoniumchlorid mit Eisen(III)-chlorid und umgekehrt[3, 4] zeigt bei Verwendung von Molybdänelektroden beim Molverhältnis 1:1 eine sprunghafte Änderung des Potentials um etwa 0,8 V; die Chloridionen-aktivität ändert sich also

[3] *V. Gutmann* und *F. Mairinger*, Z. anorg. allg. Chem. **289**, 279 (1957).
[4] *V. Gutmann* und *F. Mairinger*, Mh. Chem. **89**, 724 (1958).

am Äquivalenzpunkt um Zehnerpotenzen, die Chloridionen des Tetraäthylammoniumchlorids werden unter Bildung eines starken Komplexes [Tetrachloroferrat(III)] verbraucht.

3. Die kolorimetrische Titration von Tetraäthylammoniumchlorid mit Eisen(III)-chlorid und umgekehrt zeigt bei Konzentrationen oberhalb 10^{-2} Mol/Liter einen Farbumschlag von gelb nach rot und umgekehrt[5].

4. Die gelben Lösungen, die Eisen(III)-chlorid und Tetraäthylammoniumchlorid in gleichen Mengen enthalten, besitzen im ultravioletten

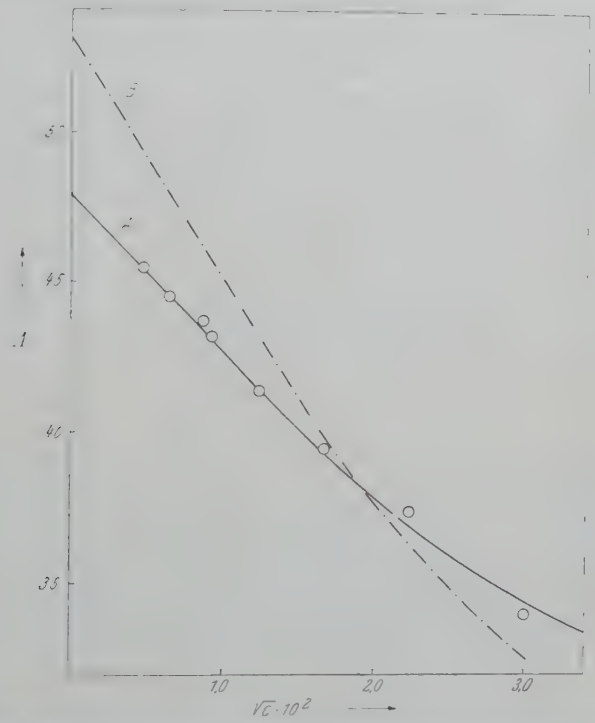


Abb. 2. Abhängigkeit der molaren Leitfähigkeit des Tetraäthylammoniumchloroferrates von $\sqrt{c}$ (A); zum Vergleich die Kurve des Tetraäthylammoniumchlorids (B)

und sichtbaren Gebiet die Extinktionskurve des $FeCl_4^-$-Ions[5]. *Friedman* hat diese durch Vergleich von $KFeCl_4$ und $HFeCl_4$ in verschiedenen Lösungsmitteln festgelegt[2]. Die Übereinstimmung mit den Ergebnissen in Lösung von Phosphoroxychlorid ist sehr gut. Da die Extinktion der reinen Eisen(III)-chloridlösungen stark nach Rot verschoben ist, und z. B. im Bereich zwischen 400 und 500 mμ eine Extinktion besitzt, die mindestens um zwei Zehnerpotenzen größer ist als die des gelben Kom-

[5] *V. Gutmann* und *M. Baaz*, Mh. Chem. **90**, 271 (1959).

plexes, so kann der Anteil an Körpern der roten Farbe höchstens einige Prozente der Gesamtkonzentration an Eisen betragen, ein Beweis für die Stärke des $FeCl_4^-$-Komplexes in Phosphoroxychlorid[5].

5. Aus den gelben Lösungen von Eisen(III)-chlorid neben Tetraäthylammoniumchlorid fällt beim Einengen im Hochvakuum bei Konzentrationen oberhalb 10^{-2} Mol/Liter ein gelber kristalliner Niederschlag aus, dessen Analyse die Zusammensetzung $(C_2H_5)_4NCl : FeCl_3 = 1:1$ ergibt.

6. Leitfähigkeitsmessungen an dieser Verbindung sowie an frisch bereiteten Lösungen äquimolarer Mengen von Eisen(III)-chlorid und Tetraäthylammoniumchlorid zeigen übereinstimmend das Vorliegen einer Ionenverbindung. Das Λ—$\sqrt{c}$-Diagramm (Abb. 2) zeigt die große Ähnlichkeit des Verhaltens dieser Lösungen mit den in Phosphoroxychlorid bisher untersuchten Ionenverbindungen, z. B. Tetraäthylammoniumchlorid[6] (Abb. 2, Kurve B); beide Kurven sind jedoch deutlich verschieden. Die *Fuoss*-Funktion[7] ist linear (Abb. 3); die Auswertung führt zu den Werten $\Lambda_0 = 47{,}2$ und $K = 1{,}61 \cdot 10^{-3}$. Die quantitative Beziehung zwischen diesen beiden Größen steht in Übereinstimmung mit jener, die schon früher für Ionenverbindungen aufgefunden wurde[8], nämlich

$$\log K = -5{,}2 + \frac{1{,}1}{\Lambda_0} \cdot 10^2$$

(Abb. 4). Die Beweglichkeit des $FeCl_4^-$-Ions errechnet sich zu 23,2, der *Stokes*che Radius zu 3,1 Å.

Chloridionendonoren bilden demnach mit Eisen(III)-chlorid in Phosphoroxychlorid einen Chlorokomplex mit der Koordinationszahl 4; der Komplex ist sehr stark, nicht wesentlich dissoziiert, solvolysiert, solvatisiert oder zu Polyionen assoziiert; die Extinktion stimmt mit der des $FeCl_4^-$-Ions in anderen Lösungsmitteln überein.

Das Vorliegen der O-Koordination in den festen Verbindungen von Eisen(III)-chlorid bzw. Aluminiumchlorid mit Phosphoroxychlorid

Die Strukturen der Verbindungen $FeCl_3 \cdot POCl_3$[9], $(FeCl_3)_2 \cdot (POCl_3)_3$[9], $AlCl_3 \cdot POCl_3$[10] und $(AlCl_3)_2 \cdot (POCl_3)_3$ sind noch nicht untersucht worden,

[6] *V. Gutmann* und *M. Baaz*, Mh. Chem. **90**, 239 (1959).
[7] *R. M. Fuoss*, J. Amer. Chem. Soc. **57**, 488 (1935).
[8] *M. Baaz* und *V. Gutmann*, Mh. Chem. **90**, 256 (1959).
[9] *V. V. Dadape* und *M. R. A. Rao*, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 6192 (1955).
[10] *W. L. Groeneveld* und *A. P. Zuur*, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **76**, 1005 (1957).

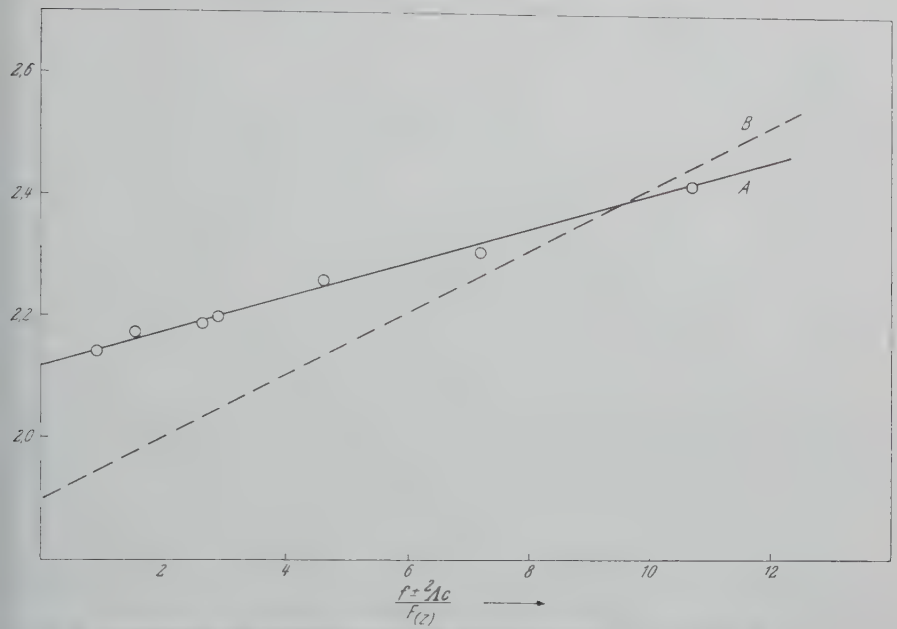


Abb. 3. *Fuoss*-Gerade des Tetraäthylammonium-chloroferrates (A); zum Vergleich die Gerade des Tetraäthylammoniumchlorids (B)

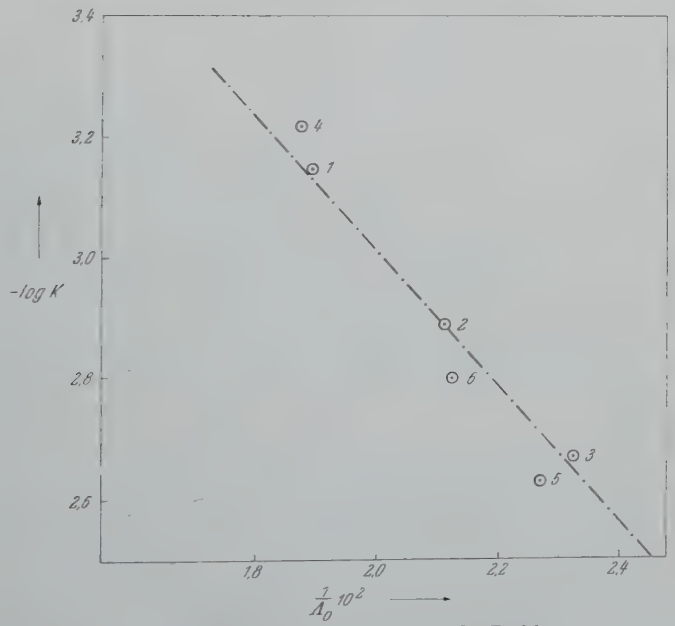


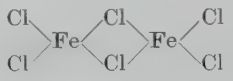
Abb. 4. Überprüfung der Gültigkeit der Beziehung

$$\log K = -5{,}2 + \frac{1{,}1}{\Lambda_0} \cdot 10^{-2}$$

Die Punkte bedeuten: 1. $(C_2H_5)_4NCl$ 2. $(C_3H_7)_4NCl$ 3. $(C_4H_9)_4NCl$ 4. $(C_2H_5)_4NClO_4$ 5. $(C_2H_5)_4NSbCl_6$ 6. $(C_2H_5)_4NFeCl_4$

doch ergeben sich Anhaltspunkte über ihren Aufbau aus verschiedenen physikalisch-chemischen Daten.

Eisen(III)-chlorid sublimiert um 300°, Aluminiumchlorid bei etwa 190°; die Sublimationswärme beträgt beim $FeCl_3$ 31 kCal, beim $AlCl_3$ 27 kCal/Mol Me_2Cl_6. In beiden Fällen erfolgt dabei die Umwandlung aus einem Gitter des BiJ_3-Typs mit bereits stark polaren Bindungen (festes Aluminiumchlorid leitet z. B. den Strom besser als geschmolzenes) zu Doppelmolekülen, die über Cl-Brücken zusammengehalten werden, also tetraedrische Koordination aufweisen:



Die Umwandlungsenergie ist beim Aluminiumchlorid also wesentlich kleiner als beim Eisen(III)-chlorid; die Tendenz, in Cl-koordinierter Assoziation zu verharren, ist demnach beim Eisen(III)-chlorid größer als beim Aluminiumchlorid.

Das Gegenteil beobachtet man bei den Verbindungen mit Phosphoroxychlorid. So schmelzen $FeCl_3 \cdot POCl_3$ bei 119°[9] und $(FeCl_3)_2(POCl_3)_3$ bei 98°[9], hingegen $AlCl_3 \cdot POCl_3$ bei 186°[10] und $(AlCl_3)_2(POCl_3)_3$ oberhalb 160°. Letztere Verbindung wurde im Schmelzdiagramm nicht nachgewiesen[10], läßt sich jedoch beim Abpumpen von Lösungen des Aluminiumchlorids in Phosphoroxychlorid bei etwa 8 Torr gewinnen. Dementsprechend zeigt $FeCl_3 \cdot POCl_3$ einen Dampfdruck von 1,3 Torr[9] und $(FeCl_3)_2(POCl_3)_3$ von 12 Torr[9] bei Zimmertemp.; der Dampfdruck der Verbindung $(AlCl_3)_2(POCl_3)_3$ liegt unterhalb 8 Torr, der der Verbindung $AlCl_3 \cdot POCl_3$ sicherlich unter 1 Torr. Bei den Verbindungen mit Phosphoroxychlorid ist also Gitterenergie und Koordinationsaffinität der Verbindung beim Aluminiumchlorid größer als beim Eisen(III)-chlorid.

Vergleicht man schließlich die Chlorokomplexe beider Chloride in Lösung von Phosphoroxychlorid, so ergibt sich aus potentiometrischen Messungen[3, 4], daß die Sprunghöhe in der Nähe des Äquivalenzpunktes bei der Titration Tetraäthylammoniumchlorid—Eisen(III)-chlorid größer ist als bei Tetraäthylammoniumchlorid—Aluminiumchlorid. Die Chloridionenaffinität des Eisen(III)-chlorids ist also größer als die des Aluminiumchlorids.

Aus der Gegenüberstellung dieser drei Beobachtungen folgt, daß die Verbindungen von Eisen(III)-chlorid und Aluminiumchlorid mit Phosphoroxychlorid O-Koordination besitzen sollten, wie das bereits für die Verbindungen $SbCl_5 \cdot POCl_3$[11] und $TiCl_4(POCl_3)_2$[12, 13] nachgewiesen wurde. Sowohl im Falle einer Assoziation der Metallchloridmolekel über

[11] *I. Lindqvist* und *C. I. Brändén*, Acta Chem. Scand. **12**, 134 (1958).
[12] *I. Lindqvist*, Abstr. Int. Conf. co-ordination Chemistry, London **1959**, 65.
[13] *J. C. Sheldon* und *S. Y. Tyree*, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 4775 (1958).

Chlorbrücken wie im reinen Zustand, als auch bei Cl^--Koordination zu $FeCl_4^-POCl_2^+$ bzw. $AlCl_4^-POCl_2^+$-Einheiten sollten die Verbindungen des Eisenchlorids größere Gitterenergie und einen geringeren $POCl_3$-Dampfdruck aufweisen, als die des Aluminiumchlorids.

Über den Lösungszustand des Eisen(III)-chlorids in Phosphoroxychlorid

Eisen(III)-chlorid löst sich bis etwa 1 Mol/Liter in Phosphoroxychlorid. Die hochkonzentrierte Lösung ist schwarzbraun; mit der Zeit tritt Aufhellung nach Rot ein. Bei Verdünnung erfolgt Farberhöhung nach Gelb; hochverdünnte Lösungen von etwa 10^{-4} Mol/Liter zeigen dieselbe Extinktion im UV wie die Lösungen von $FeCl_3 + (C_2H_5)_4NCl$; sie enthalten also offenbar $FeCl_4^-$-Ionen[5]. Aus den roten Lösungen scheidet sich beim Eindampfen die Verbindung $(FeCl_3)_2(POCl_3)_3$ aus[9]; pumpt man frische Lösungen scharf ab, so erhält man braunschwarze amorphe Rückstände. In beiden Fällen führt weiteres Abpumpen bei Drucken unter 12 Torr zur gelben Verbindung $FeCl_3 \cdot POCl_3$. Löst man diese jedoch wieder in Phosphoroxychlorid, so erhält man wieder die rote Lösung.

Das Farbverhalten der Verbindungen und Lösungen enthält also einen Widerspruch; bei den Verbindungen tritt Farberhöhung ein, wenn das Verhältnis $FeCl_3$ zu $POCl_3$ größer wird; bei den Lösungen ist es umgekehrt. Es muß sich also um verschiedene Effekte handeln; während die Gelbfärbung der Lösung beim Verdünnen auf der Bildung von $FeCl_4^-$-Ionen beruht, ist das bei den sauerstoffkoordinierten festen Verbindungen wahrscheinlich nicht der Fall.

Leitfähigkeitsmessungen wurden beim Eisen(III)-chlorid an diesem selbst und an der gelben Verbindung $FeCl_3 \cdot POCl_3$ durchgeführt. Während die verd. Lösungen zeitlich unabhängige Leitfähigkeiten zeigen, nimmt die Leitfähigkeit in konz. Lösungen sowohl beim $FeCl_3$ als auch beim $FeCl_3 \cdot POCl_3$ beträchtlich zu und strebt einem gemeinsamen Endzustand zu (Abb. 5). Die Änderung ist beim Eisen(III)-chlorid wesentlich stärker als bei der Koordinationsverbindung. Diese Änderung der Leitfähigkeit mit der Zeit nimmt mit der Verdünnung ab; bei Lösungen von Konzentrationen kleiner als 10^{-3} Mol/Liter ist der Gleichgewichtszustand der frischen Lösungen sofort erreicht.

Die Änderung der Leitfähigkeit mit der Konzentration (Abb. 5) zeigt einen unerwarteten Verlauf. Die bisher untersuchten Elektrolyte zeigen eine Krümmung im verd. Gebiet und einen näherungsweise geraden Verlauf im konz. Gebiet[1, 6, 14], wobei die Lage der Geraden vom Ordinatenabschnitt $\frac{1}{2} \cdot (\log K + 2 \log \Lambda_0)$ abhängt (Tetraäthylammoniumchlorid, Kurve C in Abb. 5). Hingegen zeigen die Kurven des Eisen(III)-chlorids

[14] *M. Baaz* und *V. Gutmann*, Mh. Chem. **80**, 276 (1959).

einen S-förmigen Verlauf. Mit zunehmender Verdünnung nimmt das Gefälle ab, bei 10^{-3} Mol/Liter wird die Kurve fast horizontal. Erst dann erfolgt ein neuerliches Aufkrümmen. Diese Erscheinung zeigt sich gleichermaßen bei Lösungen von $FeCl_3 \cdot POCl_3$.

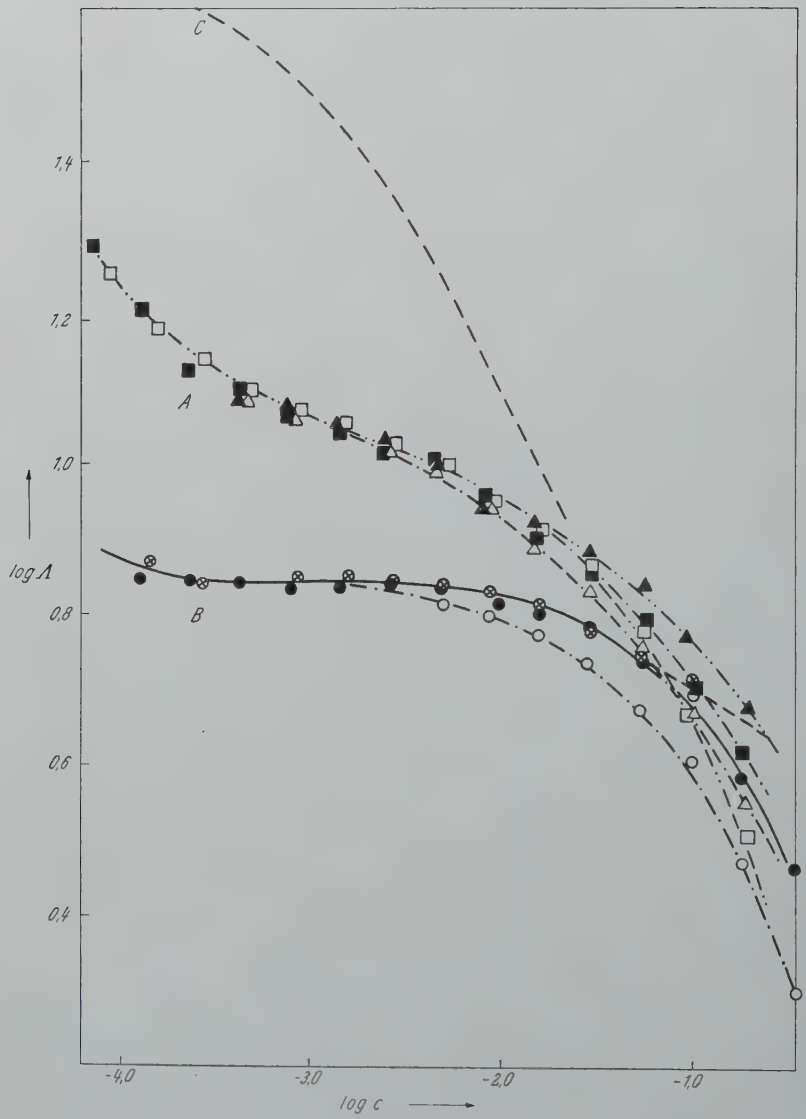


Abb. 5. Die Abhängigkeit log Λ von log c für $FeCl_3$ und $FeCl_3 \cdot POCl_3$ (Kurven A) und $AlCl_3$ und $(AlCl_3)_2(POCl_3)_3$ (Kurven B). Zum Vergleich die Kurve des Tetraäthylammoniumchlorids (C)
A □ $FeCl_3$ frische Lösung; ■ $FeCl_3$ gealterte Lösung (7 Tage); △ $FeCl_3 \cdot POCl_3$ frische Lösung; ▲ $FeCl_3 \cdot POCl_3$ gealterte Lösung (5 Tage);
B ○ $AlCl_3$ frische Lösung; ● $AlCl_3$ gealterte Lösung (6 Tage); ⊗ $(AlCl_3)_2(POCl_3)_3$.

Der rechte Teil der Kurve bis zum Wendepunkt erinnert an die Ionenverbindungen, nur liegt die Horizontaltangente bei viel kleineren Werten von Λ. Man kann grob etwa einen Wert von $\Lambda_0 = 13$ abschätzen, das ist nur ein Viertel des Wertes, der für eine normale Dissoziation

$$FeCl_3 \cdot POCl_3 \rightleftharpoons FeCl_4^- + POCl_2^+$$

auf Grund des potentiometrischen Verhaltens[3, 4] und der Leitfähigkeitsmessungen[1] zu erwarten wäre. Der Kurvenverlauf spricht also für eine Dissoziation in Ionen, es müssen aber Dissoziationsprodukte entstehen, die wesentlich schwächer leiten als $FeCl_4^-$ und $POCl_2^+$. Andererseits ist, wie potentiometrische Messungen zeigen[3, 4], die Aktivität der $POCl_2^+$-Ionen in Eisen(III)-chloridlösungen kaum schwächer als in Antimon(V)-chloridlösungen. Weiters folgt aus dem übereinstimmenden Verhalten von $FeCl_3$ und $FeCl_3 \cdot POCl_3$, daß auch das Vorliegen von unverändertem Eisen(III)-chlorid nicht dafür verantwortlich gemacht werden kann. Man muß vielmehr annehmen, daß die Dissoziation in Lösungen bis $c \sim 10^{-3}$ nicht zu $FeCl_4^-$, sondern zu Polymeren dieses Ions erfolgt und daß diese Dissoziation erst bei $c \sim 10^{-3}$ Mol/Liter beendet ist.

Erst bei hohen Verdünnungen tritt, wie die spektrophotometrischen Messungen[5] und die Aufkrümmung der Leitfähigkeitskurven zeigen, die vollständige Dissoziation zu $FeCl_4^-$-Ionen auf. Der grundsätzliche Unterschied gegenüber den gekoppelten Gleichgewichten mit nicht leitender Zwischenstufe, wie z. B. beim Triäthylamin[14] oder bei der Verbindung $SbCl_5 \cdot POCl_3$[1] besteht darin, daß die Zwischenstufe selbst leitet, wodurch in der log Λ-log c-Darstellung die S-Form der Kurve entsteht. Das Leitfähigkeitsverhalten läßt sich also am einfachsten durch die Annahme folgenden Dissoziationsschemas erklären:

$$\begin{matrix}\text{nicht leitender} \\ \text{Polymerkörper}\end{matrix} \rightleftharpoons \begin{matrix}\text{niederpolymeres} \\ \text{Anion} + POCl_2^+\end{matrix} \rightleftharpoons FeCl_4^- + POCl_2^+$$

Für diese Annahme sprechen noch andere Beobachtungen. Die Aufhellung der konzentrierten Lösungen von Rotbraun nach Hellrot[5], die erhöhte Viskosität und die verminderte Oberflächenspannung der konzentrierten Lösungen sowie orientierende ebullioskopische Messungen jüngeren[15] und älteren[16] Datums deuten auf eine solche Polymerisation des Eisen(III)-chlorids in konz. und halbkonzentrierten Lösungen, wobei die Änderung der Zähigkeit und Oberflächenspannung eher für zweidimensionale als für dreidimensionale Gebilde spricht.

Eine quantitative Auswertung ist nur grob möglich. Die Konstante der ersten Dissoziation läßt sich mit dem Ordinatenabschnitt der Geraden

[15] *V. Gutmann* und *F. Mairinger*, unveröffentlicht.
[16] *E. Beckmann*, Z. physik. Chem. **46**, 864 (1903).

zu $K \sim 10^{-2}$ abschätzen, wenn man für die Grenzleitfähigkeit einen Wert von 13 benützt. Bei den Polymerionen kann es sich nicht um Aggregate von $FeCl_4^-$ handeln; eine solche Assoziation läßt sich beim Tetraäthylammonium-tetrachloroferrat nicht beobachten, außerdem sollten solche Assoziate eine größere Leitfähigkeit besitzen als die Einzelionen. Man kann eher annehmen, daß in den Polymerionen die Zahl der Ladungen kleiner ist als die der in ihnen enthaltenen Fe-Atome. Im einfachsten Fall einwertiger Ionen ergibt sich ein Verhältnis 1:3, wenn man die Größe solcher Ionen aus den Ionenradien des $FeCl_4^-$-Ions abschätzt (Tab. 1).

Tabelle 1. Berechnung des Ladungsverhältnisses $1/n$

$c \cdot 1/n$	c	$c/2$	$c/3$	$c/4$
Λ_0	13	26	39	52
R_{St} je nach Anordnung [Å]	3	4	5—6	6—8
l_{Anion}	23	17	12—14	9—12
$l_{POCl_2^+}$	—	9	25—27*	43—46

* $l_{POCl_2^+} = 29$ ermittelt aus Messung an $SbCl_5$-Lösungen[1].

Tatsächlich dürften aber mehrfach geladene Ionen vorliegen, die infolge ihrer relativ höheren Beweglichkeit mit einem Ladungsverhältnis kleiner als 1:3 die experimentell gefundenen Beweglichkeiten geben könnten.

Über den Lösungszustand des Aluminiumchlorids in Phosphoroxychlorid

Aluminiumchlorid löst sich in Phosphoroxychlorid zu farblosen Lösungen. Alle Reaktionen rufen keinerlei Farbänderung hervor. Die Lösungen sind wesentlich stärker viskos als die des Eisen(III)-chlorids und zeigen ebenfalls eine herabgesetzte Oberflächenspannung.

Das Leitfähigkeitsverhalten des Aluminiumchlorids ist dem des Eisen(III)-chlorids ähnlich. Beim Aluminiumchlorid nimmt die Leitfähigkeit in konz. Lösungen mit der Zeit stark zu, in verd. Lösungen bleibt sie auch bei längerem Stehen gleich. Die Verbindung $(AlCl_3)_2(POCl_3)_3$ zeigt auch in konz. Lösungen keinerlei Änderung der Leitfähigkeit. Diesem konstanten Zustand streben auch die Lösungen des Aluminiumchlorids zu. Trägt man $\log \Lambda$ gegen $\log c$ auf (Abb. 5), so ergibt sich wie beim Eisen(III)-chlorid ein S-förmiger Verlauf der Kurven: starker Anstieg im konzentrierten Gebiet, Umbiegen zu horizontalem Verlauf und ein sehr schwacher Anstieg bei hohen Verdünnungen. Der Wendepunkt liegt bei $\Lambda \sim 7$. Für die erste Dissoziationsstufe läßt sich aus dem Ordinatenabschnitt der $\log \Lambda$-$\log c$-Geraden eine Konstante von 10^{-2} ab-

schätzen. Auf Grund der Leitfähigkeit des Horizontalteiles dürfte das Verhältnis Ladung zu Aluminiumatom in den Polyionen weniger als 1:6 betragen. Der Wiederanstieg ist so wenig ausgeprägt, daß sich die Frage nach einer zweiten Dissoziation nicht beantworten läßt.

Die Art dieser Dissoziation muß aber von der des Eisen(III)-chlorids grundsätzlich verschieden sein. Aluminiumchlorid kann nämlich in Phosphoroxychlorid sowohl Chloridionen abgeben, als auch aufnehmen, es ist also amphoter. Konduktometrische Titrationen zeigen Komplexbildung mit Antimon(V)-chlorid[17]; verfolgt man die Umsetzung des Aluminiumchlorids mit Eisen(III)-chlorid kolorimetrisch, so sieht man, daß mindestens zwei Äquivalente Chloridionen vom Aluminiumchlorid unter Bildung von $FeCl_4^-$-Ionen abgegeben werden[18, 19]. Potentiometrische Titrationen mit Antimon(V)-chlorid beweisen die Abgabe eines Cl^--Ions[3]; ebenso läßt sich potentiometrisch die Aufnahme eines Chloridions bei der Titration mit Tetraäthylammoniumchlorid nachweisen[4]. Das Verhältnis der Konstanten der amphoteren Reaktionen

$$AlCl_3 \rightleftharpoons [(AlCl_2)_{solv.}]^+ + Cl^-$$
$$AlCl_3 + Cl^- \rightleftharpoons AlCl_4^-$$

zu den Dissoziationskonstanten des Tetraäthylammoniumchlorids bzw. Antimonpentachlorids

$$(C_2H_5)_4NCl \rightleftharpoons (C_2H_5)_4N^+ + Cl^-$$
$$(SbCl_5)_{solv.} + Cl^- \rightleftharpoons SbCl_6^-$$

sind von gleicher Größenordnung, wie aus der Übereinstimmung der elektrischen Potentialabstände zwischen den Lösungen von $AlCl_3 + (C_2H_5)_4NCl$ (2:1) und $SbCl_5 + (C_2H_5)_4NCl$ (2:1) einerseits und zwischen den Lösungen von $AlCl_3 + SbCl_5$ (2:1) und $(C_2H_5)_4NCl + SbCl_5$ (2:1) andererseits hervorgeht. Im einen Fall beträgt $\Delta E \sim 0{,}5$ V, im anderen Fall 0,6 V. Beachtet man aber, daß die Dissoziationskonstante des $(SbCl_5)_{solv.}$ nach konduktometrischen Messungen[1] etwa $4 \cdot 10^{-6}$, die des $(C_2H_5)_4NCl$ aber $7 \cdot 10^{-4}$ beträgt[6], die beiden also um zwei Zehnerpotenzen auseinanderliegen, was bei normalem Verhalten der Elektroden etwa 0,1 V entspricht, so sieht man, daß beide Potentialabstände und damit auch beide Konstanten tatsächlich ähnlich sind. Das bedeutet aber, daß die Chloridionen-aktivität von Lösungen des Aluminiumchlorids in Phosphoroxychlorid der des reinen Lösungsmittels entspricht. Aluminiumchlorid befindet sich also in reinen Aluminiumchlorid-lösungen etwa am isoelektrischen Punkt, wie das z. B. auch beim Aluminiumhydroxyd in Wasser der Fall ist.

Für diesen Zustand ist die Löslichkeit und Leitfähigkeit des Alu-

[17] *V. Gutmann*, Z. anorg. allg. Chem. **270**, 179 (1952).
[18] *V. Gutmann* und *M. Baaz*, Z. anorg. allg. Chem. **298**, 121 (1958).
[19] *M. Baaz*, *V. Gutmann* und *L. Hübner*, wird demnächst veröffentlicht.

miniumchlorids außergewöhnlich hoch. Andere amphotere oder schwach basische Chloride, z. B. Niob(V)-chlorid oder Phosphor(V)-chlorid, zeigen wesentlich geringere Leitfähigkeiten (Abb. 6).

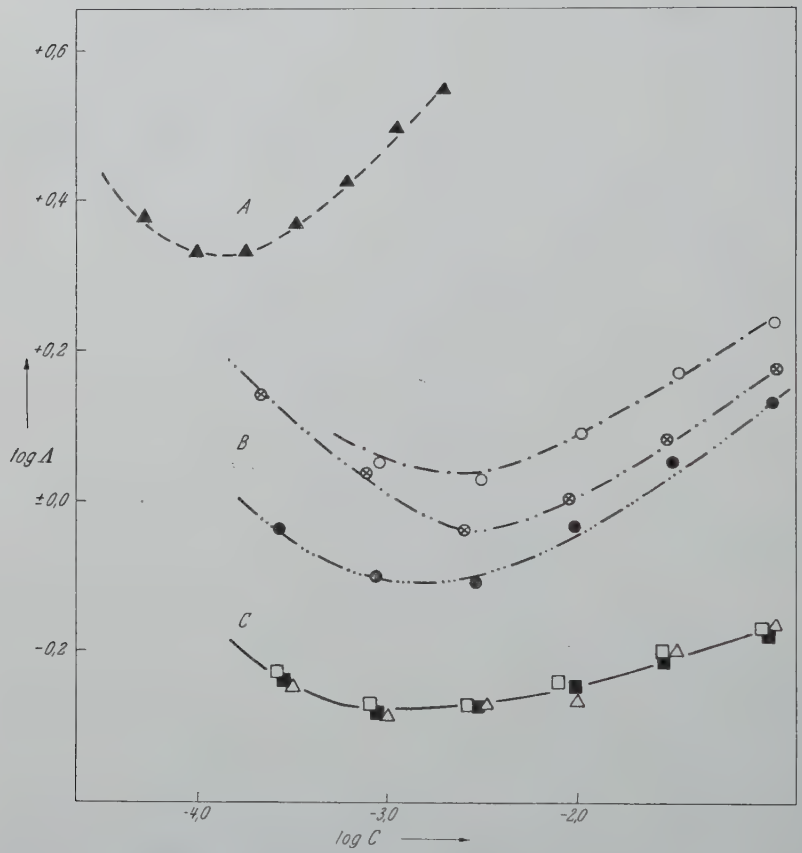


Abb. 6. Die Abhängigkeit von log Λ des $NbCl_5$ (A), $ZnCl_2$ (B) und PCl_5 (C) von log c. A ▲ $NbCl_5$; B ○ $ZnCl_2$ frische Lösung; ⊘ $ZnCl_2$ gealterte Lösung (8 Stunden); ● $ZnCl_2$ gealterte Lösung (24 Stunden); C PCl_5 frische Lösung; ❒ PCl_5 gealterte Lösung (1 Tag); ■ PCl_5 gealterte Lösung (2 Tage)

Der Widerspruch zeigt sich deutlich, wenn man log Λ von verd. Lösungen der untersuchten Chloride (z. B. $c \sim 10^{-3}$ Mol/Liter) gegen die erwähnten, aus potentiometrischen Titrationen ermittelten, Halbwellenpotentiale aufträgt. Mit

$$\log \Lambda = -\tfrac{1}{2} \log c + \tfrac{1}{2} \log K + \log \Lambda_0$$

und

$$\log \frac{K_2}{K_1} = \text{konst.}\ (E_2 - E_1)$$

wird bei konstanter Konzentration und ähnlicher Grenzleitfähigkeit

$$\log (\Lambda)_c = a + b \cdot E$$

worin a und b Konstante sind. Trägt man $\log (\Lambda)_c$ gegen E auf (Abb. 7), so kann jeder Punkt mit Ausnahme der beiden Titrationsmittel Tetraäthylammoniumchlorid und Antimon(V)-chlorid zweimal auftreten. Das eine Mal als Chloridionendonor (schwarzer Punkt), das andere Mal als Chlo-

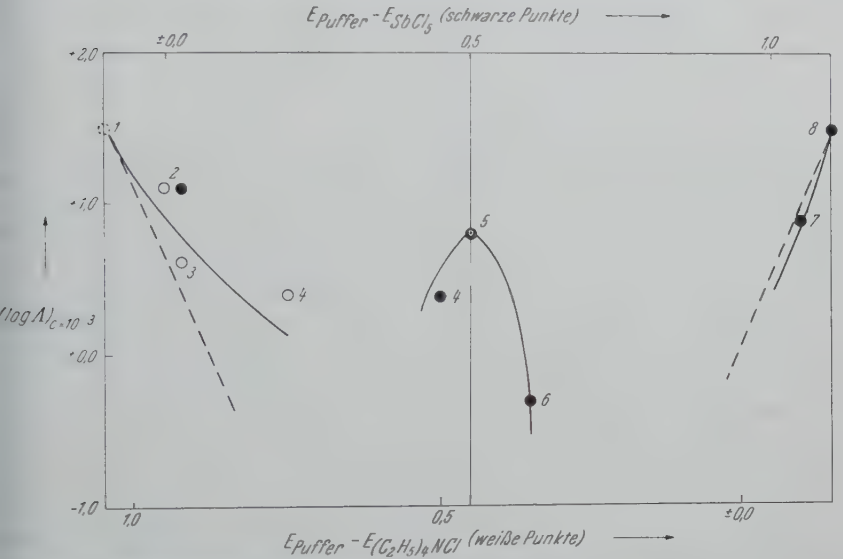


Abb. 7. Zusammenhänge zwischen den Leitfähigkeiten ($\log \Lambda$ bei $c = 10^{-3}$ Mol/Liter) und der Dissoziationskonstante der sauren Reaktion (z. B. $MeCl_3 + POCl_3 = MeCl_4^- + POCl_2^+$) und der basischen Reaktion (z. B. $MeCl_3 = [(MeCl_2)_{solv}]^+ + Cl^-$), dargestellt durch die Potentialdifferenz der halbneutralisierten Puffergemische gegen $SbCl_5$-Lösungen (obere Skala; schwarze Punkte) bzw. gegen $(C_2H_5)_4NCl$-Lösungen (untere Skala; weiße Punkte). Die beiden Abszissen sind durch den Punkt für $AlCl_3$ in Relation gesetzt

Die Punkte bedeuten: 1. hypothetischer Punkt für eine Ionenverbindung $MeCl_4^- POCl_2^+$ analog den polaren Chloriden; 2. $FeCl_3$; 3. $SbCl_5$; 4. $NbCl_5$; 5. $AlCl_3$; 6. PCl_5; 7. Triäthylamin — Pyridin. Hier ist die Leitfähigkeit des Triäthylamins beim Potential des Pyridins eingesetzt. Da das Pyridin ein schwächerer Donor ist als das Triäthylamin, sollte der Punkt für das Triäthylamin weiter rechts, der für das Pyridin weiter unten liegen. 8. Tetraäthylammoniumchlorid

ridionenakzeptor (weißer Punkt). Diese beiden Teildiagramme lassen sich mit Hilfe des Aluminiumchlorids, bei dem nach obigen Überlegungen die beiden Punkte zusammenfallen, zu einem Diagramm vereinigen. In den Grenzbereichen, wo entweder die basische Funktion (links) oder die saure Funktion (rechts) vernachlässigt werden kann, sollte die Abhängigkeit $\log (\Lambda)_c$ von E entsprechend obiger Gleichung durch die in Abb. 6 gestrichelten Geraden dargestellt sein. Diese sollten in der Mitte des Diagrammes in Form einer Kettenlinie ineinander übergehen. Bei amphoteren Verbindungen wie z. B. Aluminiumchlorid, Niob(V)-chlorid oder Phosphor(V)-chlorid, ist also die kleinste mögliche Leitfähigkeit zu erwarten, wenn die Ionen-

bildung ausschließlich auf Säure- und Basendissoziation beruht. Statt dessen besitzt die Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Dissoziationskonstante gerade im amphoteren Bereich ein Maximum.

Lebedew[20] hat schon früher die Vermutung ausgesprochen, daß in den Anlagerungsverbindungen der *Friedel-Crafts*-Katalysatoren weder O- noch Cl-Koordination allein

$$(AlCl_4^-)(RCO)^+ \text{ bzw. } Cl_3AlOCClR,$$

sondern beide kombiniert auftreten, etwa in Form einer Verbindung, die sowohl im Kation, als auch im Anion Aluminium enthält:

$$[AlCl_4]^- \cdot [Cl_2Al(OCClR)_2]^+$$

Obwohl bisher keine weiteren Beweise für diese Annahme aufgefunden werden konnten[21], sprechen die konduktometrischen und potentiometrischen Ergebnisse in Phosphoroxychlorid-lösungen für das Vorliegen ähnlicher, wahrscheinlich aber polymerer Koordinationskomplexe.

Aus obigen Überlegungen, der wahrscheinlichen Sauerstoffkoordination in den festen Verbindungen und dem konduktometrisch, potentiometrisch und kolorimetrisch nachgewiesenen amphoteren Dissoziationsverhalten des Aluminiumchlorids ergibt sich folgendes Dissoziationsschema:

Reaktionsbedingungen	Koordinationsformen	Beweis
neutrale Lösung ..	$[AlCl_4]^- + [Cl_2Al(OPCl_3)_2]^+$	hohe Leitfähigkeit bei geringer Säure-Base-Dissoziation
feste Verbindung	$Cl_3AlOPCl_3$	Vergleich der Eigenschaften von $AlCl_3$, $FeCl_3$ und ihrer Verbindungen mit $POCl_3$
saure Funktion ...	$[AlCl_4]^- + [POCl_2]^+$	Potentiometrische Titration
basische Funktion	$[Cl_2Al(OPCl_3)_2]^+ + Cl^-$	Konduktometrische, potentiometrische und kolorimetrische Titration

Experimenteller Teil

Eisen(III)-chlorid (Schuchardt rein 99proz.) wurde im Chlorstrom sublimiert. *Aluminiumchlorid* (Merck, pro synthesi) enthielt an Verunreinigungen Eisen(III)-chlorid, welches nach Sublimation im Chlorstrom zurückblieb.

[20] *N. N. Lebedew*, Z. allg. Chem. USSR **21**, 1788 (1951); ref. in Chem. Abstr. **46**, 6586 (1952).

[21] *B. P. Susz* und *J. J. Wuhrmann*, Helv. Chim. Acta **40**, 971 (1957).

Spektroskopische Überprüfungen haben gezeigt, daß diese Verunreinigung weniger als 1% beträgt. Als *Phosphor(V)-chlorid* und *Zinkchlorid* wurden Merck p. a. Präparate verwendet. *Niob(V)-chlorid* wurde durch Chlorierung des Metalles dargestellt und im Chlorstrom sublimiert.

Zur Darstellung der Solvate und Chlorokomplexe wurden die in der vorhergehenden Arbeit[1] beschriebenen Anordnungen verwendet.

$FeCl_3 \cdot POCl_3$: $FeCl_3$ wurde in der Trockenkammer eingewogen, in $POCl_3$ gelöst und $POCl_3$ im Hochvak. abgepumpt. In diesem Stadium ist die Verbindung rot; es handelt sich dabei um die Verbindung $(FeCl_3)_2(POCl_3)_3$. Dann wird bei 40° und etwa 8 Torr zur gelben Verbindung $FeCl_3 \cdot POCl_3$ entspannt.

	Einwaage in g	Auswaage in g	Prozent der Einwaage gef.	ber.
$FeCl_3$	6,07		100	100
rote Verbindung $(FeCl_3)_2(POCl_3)_3$		14,81	244	243
gelbe Verbindung $FeCl_3 \cdot POCl_3$		12,05	198	195

$(AlCl_3)_2(POCl_3)_3$: $AlCl_3$ wird in der Trockenkammer eingewogen, in $POCl_3$ gelöst, zur Trockene eingedampft und bis zur Gewichtskonstanz bei etwa 5 Torr getrocknet.

	Einwaage	Auswaage	Prozent der Einwaage gef.	ber.
$AlCl_3$	3,82		100	100
$(AlCl_3)_2 \cdot (POCl_3)_3$		10,24	268	274
$AlCl_3 \cdot POCl_3$		—	—	215

Tetraäthylammonium-chloroferrat wurde analog wie Tetraäthylammoniumhexachloroantimonat[1] dargestellt. Analysen: qualitativ Fe, Cl, $(C_2H_5)_4N$; quantitativ Fe; ber. 17,0%, gef. 17,7%.

Die *Darstellung der Ausgangslösung* von $ZnCl_2$, PCl_5 und $NbCl_5$ erfolgte wie bei den Tetraalkylammoniumsalzen; bei $FeCl_3$, $AlCl_3$, $FeCl_3 \cdot POCl_3$, $(AlCl_3)_2(POCl_3)_3$, wie bei der Verbindung $SbCl_5 \cdot POCl_3$.[1]

Die Durchführung der Leitfähigkeitstitrationen und Leitfähigkeitsmessungen wurden früher[6] beschrieben.

Leitfähigkeitsmessungen in Phosphoroxychlorid.* 6. Mitt.:[1]

Triäthylammoniumchlorid

Von

M. Baaz und **V. Gutmann**

Aus dem Institut für Anorganische und Allgemeine Chemie der Technischen Hochschule Wien

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 22. Juli 1959)

In verd. Lösungen von $(C_2H_5)_3NHCl$ in Phosphoroxychlorid liegen die Ionen $(C_2H_5)_3NH^+$ und $(C_2H_5)_3NPOCl_2^+$ in angenähert gleichen Mengen vor. Die Koordinationsaffinität des H^+ gegenüber $(C_2H_5)_3N$ in Phosphoroxychlorid ist gleich oder kleiner als die des $POCl_2^+$-Ions.

Über das Verhalten von Verbindungen mit aktivem Wasserstoff in Phosphoroxychlorid liegen zahlreiche Beobachtungen vor. Wasser bildet Dichlorphosphorsäure und Diphosphorylchlorid[2–6], Ammoniak und Hydrazin bilden Phosphoroxytriamid bzw. -trihydrazid[7] und Indikatoren der Phthalein- und Sulfonklasse ersetzen den Wasserstoff ihrer OH-Gruppe unter Farbänderung durch eine $POCl_2$-Gruppe[8]. Grundsätzlich scheint

---

* Zugleich 17. Mitt. der Reihe: Das Solvosystem Phosphoroxychlorid.

[1] 5. Mitt.: *V. Gutmann* und *M. Baaz*, Mh. Chem. **90**, 729 (1959).

[2] *M. Becke-Goehring* und *J. Sambeth*, Angew. Chem. **69**, 640 (1957).

[3] *J. Goubeau* und *P. Schulz*, Z. anorg. allg. Chem. **294**, 224 (1958); Z. physik. Chem. (N. F.) **14**, 49 (1958).

[4] *H. Grunze* und *E. Thilo*, Angew. Chem. **70**, 73 (1958); *H. Grunze*, Z. anorg. allg. Chem. **298**, 152 (1959).

[5] *H. Roux, E. Thilo, H. Grunze* und *M. Viscontini*, Helv. Chim. Acta **38**, 15 1955).

[6] *M. Viscontini* und *G. Bonetti*, Helv. Chim. Acta **34**, 2435 (1955); *M. Viscontini* und *K. Ehrhard*, Ber. IUPAC Koll. Münster **1954**, 232, Verlag Chemie, Weinheim.

[7] *R. Klement* und *O. Koch*, Chem. Ber. **87**, 333 (1954); *R. Klement*, Private Mitt.

[8] *M. Baaz, R. Ganser* und *V. Gutmann*, unveröffentlicht.

also bei der Reaktion des Phosphoroxychlorids mit einer Verbindung mit aktivem Wasserstoff der Donorrest statt eines Chloridions in die $POCl_3$-Molekel einzutreten, während Chlorwasserstoff entweicht:

$$DH + POCl_3 = D \cdot POCl_2 + HCl \qquad (A)$$

Der Donor erfährt dabei eine Umkoordinierung von H auf $POCl_2$. Die Reaktion liefert also die Möglichkeit, die Koordinationsaffinität der

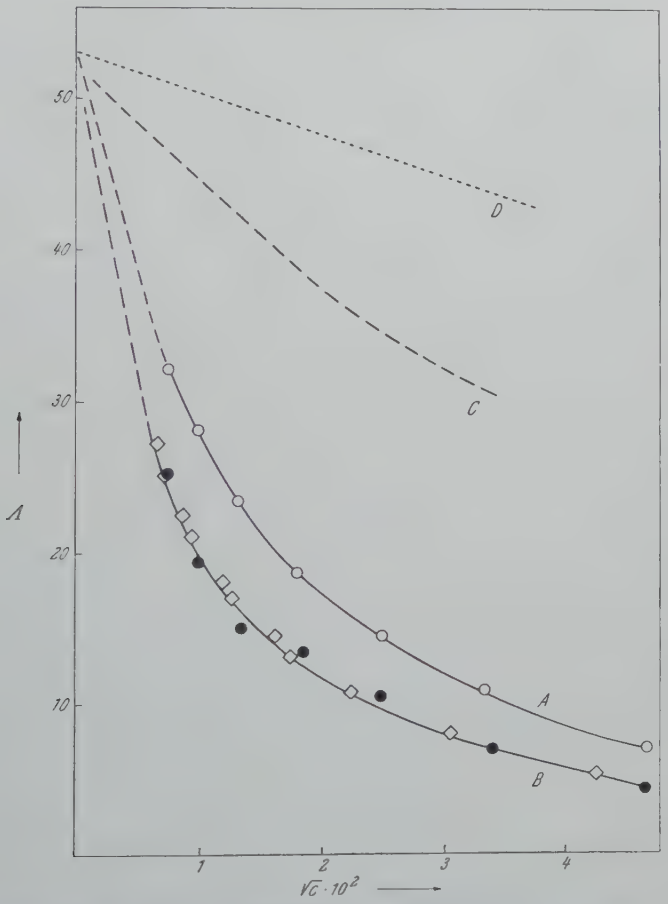


Abb. 1. Abhängigkeit der Leitfähigkeiten von c
A ○ Triäthylammoniumchlorid. B ◇ frühere Messungen an Triäthylamin; ● Lösungen von Triäthylammoniumchlorid nach dem Ausblasen von Chlorwasserstoff. C Tetraäthylammoniumchlorid. D *Debye-Hückel-Onsager*-Grenztangente des Tetraäthylammoniumchlorids

$POCl_2$-Gruppe mit der des Protons zu vergleichen, wenn Reaktion (A) der Messung zugänglich ist und außerdem die Reaktion des protonenfreien Donors D mit Phosphoroxychlorid quantitativ bekannt ist. Beide

Voraussetzungen[9] treffen bei Leitfähigkeitsmessungen am Triäthylammoniumchlorid in Phosphoroxychlorid zu.

Triäthylammoniumchlorid (Schuchardt, reinst, wasserfrei) wurde aus wasserfreiem Aceton umkristallisiert. Die Messung erfolgte wie bei den Tetraalkylammoniumsalzen.[10]

Triäthylammoniumchlorid löst sich in Phosphoroxychlorid, wobei aus dem schnellen Lösungsvorgang und dem Anschein einer Gasentwicklung auf Reaktion mit dem Lösungsmittel geschlossen werden kann. Ist der

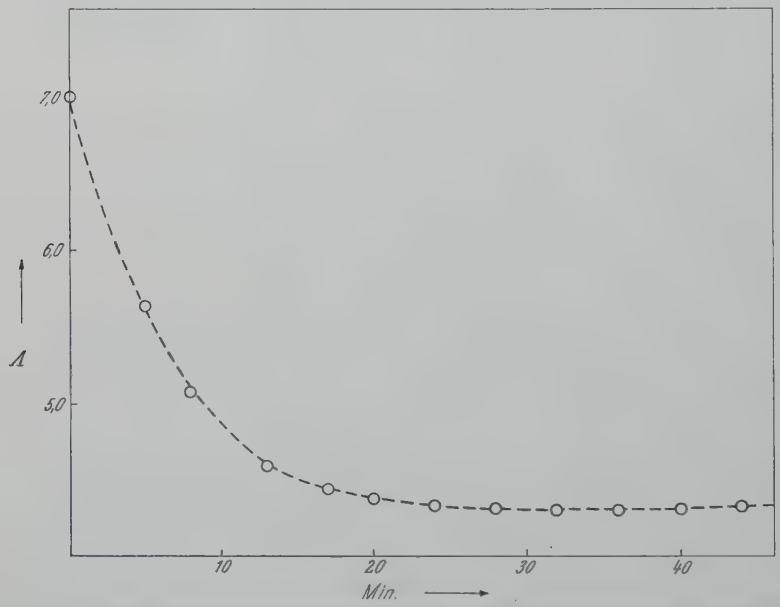


Abb. 2. Die Änderung der Leitfähigkeit einer $2 \cdot 10^{-3}$-molaren Triäthylammoniumchloridlösung beim Ausblasen des Chlorwasserstoffes

Lösungsvorgang beendet, bleiben die Leitfähigkeitswerte innerhalb weniger Prozente unverändert; Solvolyse und Lösung der Reaktionsprodukte haben also einen Gleichgewichtszustand erreicht. Das Leitfähigkeitsverhalten in diesem Zustand ist von dem des Triäthylamins[9] verschieden (Abb. 1), ihm aber ähnlicher als dem des Tetraäthylammoniumchlorids[10]. Triäthylammoniumchlorid zeigt demnach nicht das Verhalten einer Ionenverbindung[10, 11], sondern muß solvolysiert vorliegen. Die Solvolyse ist aber nicht vollständig, da die Leitfähigkeitskurve nicht der des Triäthylamins entspricht. Man darf daher folgende drei Gleichgewichte (B, C, D) in Überlagerung annehmen:

[9] *M. Baaz* und *V. Gutmann*, Mh. Chem. **90**, 276 (1959).
[10] *V. Gutmann* und *M. Baaz*, Mh. Chem. **90**, 239 (1959).
[11] *M. Baaz* und *V. Gutmann*, Mh. Chem. **90**, 256 (1959).

$$(C_2H_5)_3NH^+ + POCl_3 \overset{(D)}{\rightleftharpoons} (C_2H_5)_3NPOCl_2^+ + HCl$$

$$\text{(B)} \quad -Cl^- \left\downarrow\right. + Cl^- \qquad\qquad -Cl^- \left\downarrow\right. + Cl^- \quad \text{(C)}$$

$$(C_2H_5)_3NHCl \qquad\qquad (C_2H_5)_3N + POCl_3$$

Beim Durchblasen von Stickstoff nimmt die Leitfähigkeit zu Beginn stark, später immer weniger ab, um schließlich einen konstanten Wert zu erreichen, der sich auch bei längerem Durchblasen nicht mehr ändert (Abb. 2). Dieser Wert von Λ stimmt gut mit der Leitfähigkeit überein, die reines Triäthylamin bei der betreffenden Konzentration besitzt[9]. Da beim Durchblasen von Stickstoff durch Lösungen von Triäthylamin keine nennenswerte Änderung der Leitfähigkeit, vor allem keine Abnahme erfolgt, kann auch beim Triäthylammoniumchlorid diese Abnahme nicht durch die Flüchtigkeit des Triäthylamins oder der Verbindung $(C_2H_5)_3N \cdot POCl_3$ bedingt sein; ebensowenig ist Triäthylammoniumchlorid selbst unter diesen Bedingungen flüchtig. Es kann also nur Chlorwasserstoff ausgetrieben werden. Dadurch wird das Gleichgewicht (D) solange nach rechts verschoben, bis die Solvolyse vollständig ist und nur mehr das Gleichgewicht (C) in Lösung vorliegt. Führt man mit solchen Lösungen von Triäthylammoniumchlorid, aus denen Chlorwasserstoff vollständig entfernt wurde, Verdünnungsversuche durch, so zeigt sich eine gute Übereinstimmung mit dem Verhalten des reinen Triäthylamins[9]. Diese Übereinstimmung läßt keinen Zweifel, daß die Gleichgewichte (B), (C) und (D) in den Triäthylammoniumchlorid-lösungen tatsächlich vorliegen.

Zur Berechnung des Solvolysevorganges (D) ist die Kenntnis der Reaktionsgrade von (B) α_1 und von (C) α_2 nötig. Beide zusammen geben den Gesamtanteil an positiven Ionen und damit auch die Chloridionenkonzentration. Setzt man als mittlere Grenzleitfähigkeit für die Ionen $(C_2H_5)_3NH^+$ und $(C_2H_5)_3NPOCl_2^+$ diejenige des an Größe etwa in der Mitte liegenden Ions $(C_2H_5)_4N^+$, so gilt unter Vernachlässigung der *Debye-Hückel*-Aktivitätskoeffizienten, die bei diesen Ionenstärken zwischen 0,8 und 1,0 liegen,

$$\frac{1}{\Lambda_0} \equiv \alpha \cdot F_{(z)}; \qquad \alpha_1 + \alpha_2 = \alpha$$

$$K_1 = \frac{[(C_2H_5)_3NH^+]\,[Cl^-]}{[(C_2H_5)_3NHCl]} = \frac{(\alpha - \alpha_2)\,\alpha \cdot c}{1 - \alpha - x} \qquad (1)$$

$$K_2 = \frac{[(C_2H_5)_3NPOCl_2^+]\,[Cl^-]}{[(C_2H_5)_3N]} = \frac{\alpha_2 \cdot \alpha \cdot c}{x} \qquad (2)$$

wobei für $(C_2H_5)_3N = x$ gesetzt wurde.

Eliminiert man x aus Gleichung (1) und Gleichung (2), so wird

$$\alpha_2 = \frac{K_2}{K_1 - K_2}\left[K_1 \frac{1-\alpha}{\alpha \cdot c} - K_2\alpha\right] \tag{3}$$

Die *Bjerrum*-Konstante der Ionenverbindung Triäthylammoniumchlorid beträgt bei einem $\Lambda_0 \sim 53$ etwa $7 \cdot 10^{-4}$. Die Gesamtkonstante des Triäthylamins in Phosphoroxychlorid ist $2{,}6 \cdot 10^{-7}$. Dadurch ist

$$K_2 \langle\langle K_1 \text{ und } K_2 \cdot \alpha \langle\langle K_1 \frac{1-\alpha}{\alpha \cdot c}$$

Gleichung (3) vereinfacht sich dann zu

$$\alpha_2 = K_2 \frac{1-\alpha}{\alpha \cdot c}$$

Der Anteil an Triäthylamin ist nach Gleichung (2)

$$x = \frac{\alpha_2 \cdot \alpha \cdot c}{K_2}$$

da der Anteil an $(C_2H_5)_3N \cdot POCl_3$ gegenüber Triäthylamin vernachlässigbar ist, wie aus dem Verhältnis von Ionisationskonstante und Gesamtkonstante des Triäthylamins[9] hervorgeht.

Tabelle 1. Auswertung der Leitfähigkeitsmessungen an Triäthylammoniumchlorid

c	$\sqrt{c} \cdot 10^2$	$\log c$	Λ	α	α_1	α_2	x
$2{,}05 \cdot 10^{-3}$	4,52	— 2,69	7,02	0,145	0,067	0,078	0,855
$1{,}12 \cdot 10^{-3}$	3,34	— 2,95	10,8	0,222	0,138	0,084	0,773
$6{,}02 \cdot 10^{-4}$	2,47	— 3,22	14,4	0,292	0,183	0,109	0,708
$3{,}16 \cdot 10^{-4}$	1,78	— 3,50	18,6	0,373	0,229	0,144	0,630
$1{,}73 \cdot 10^{-4}$	1,31	— 3,76	23,4	0,464	0,282	0,182	0,540
$9{,}42 \cdot 10^{-5}$	0,97	— 4,03	28,0	0,550	0,315	0,235	0,450
$5{,}17 \cdot 10^{-5}$	0,72	— 4,29	32,0	0,624	0,310	0,314	0,375

Die Auswertung findet sich in Tab. 1. In Abb. 3 sind die Werte von α_1, α_2 und x in Abhängigkeit von $\log c$ eingetragen. Es fällt auf, daß der Gehalt an Triäthylamin bei allen Konzentrationen größer ist als der an Ionen. Erst bei hohen Verdünnungen werden diese Werte etwa gleich. Außerdem sind die Anteile der Ionen $(C_2H_5)N \cdot POCl_2^+$ und $(C_2H_5)_3NH^+$ sehr ähnlich. Beides deutet darauf hin, daß Chlorwasserstoff nicht in den ursprünglich gebildeten Mengen vorliegt (seine Konzentration müßte $(x + \alpha_2) \cdot c$ sein), sondern in konstanten Mengen, die wahrscheinlich

einer gesättigten Lösung von Chlorwasserstoff in Phosphoroxychlorid entsprechen, sonst könnte bei

$$\frac{\alpha_2}{\alpha_1} \sim 1 \sim \text{konst.}$$

$$K_3 = \frac{[(C_2H_5)_3NPOCl_2^+]\,[HCl]}{[(C_2H_5)_3NH^+]} = \frac{\alpha_2}{\alpha_1}\,[HCl] \qquad (4)$$

nicht gelten. Der hohe Gehalt an Triäthylamin ist dann auf die Abgabe von Chlorwasserstoff beim Lösevorgang zurückzuführen. Mit zunehmen-

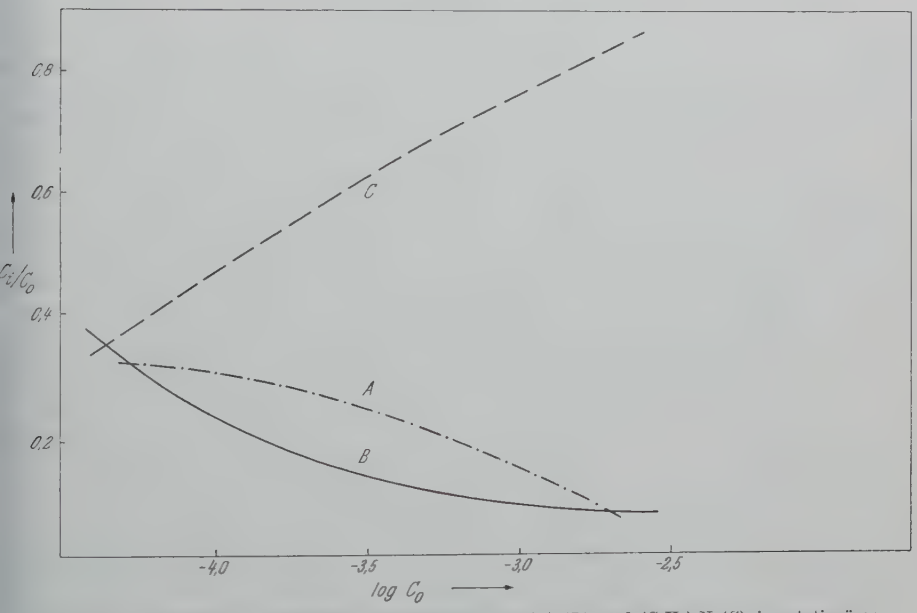


Abb. 3. Der Gehalt an $(C_2H_5)_3NH^+$ (A), $(C_2H_5)_3N \cdot POCl_2^+$ (B) und $(C_2H_5)_3N$ (C) im stationären Gleichgewicht in verd. Lösung von Triäthylammoniumchlorid in Phosphoroxychlorid
C_i: Konzentration an A bzw. B bzw. C C_0: Gesamtkonzentration

der Verdünnung wird dieser Wert kleiner, die Reaktion mit dem Lösungsmittel unter Bildung des $(C_2H_5)_3NPOCl_2^+$-Ions wird umfangreicher, dementsprechend nimmt α_2 zu.

Zur Berechnung von K_3 ist unter diesen Umständen die Kenntnis der Löslichkeit des Chlorwasserstoffes in Phosphoroxychlorid nötig. Vorläufige Ergebnisse[12] zeigen eine Löslichkeit des Chlorwasserstoffes von etwa 10^{-4} und eine Dissoziationskonstante von etwa 10^{-10} (diese Werte

[12] *M. Baaz, V. Gutmann, L. Hübner* und *F. Jellinek*, wird demnächst veröffentlicht.

gelten innerhalb eines Fehlers von $\pm$ einer Größenordnung). Die Solvolysenkonstante K_3 liegt dann ebenfalls bei 10^{-4}.

Eine eingehendere Diskussion ist mit Hilfe des Ionenproduktes und der Dissoziationskonstante des Chlorwasserstoffes in Phosphoroxychlorid möglich. Die Reaktion (D) läßt sich zerlegen in

$$(K_S) \quad (C_2H_5)_3NH^+ + POCl_2^+ \rightleftharpoons (C_2H_5)_3NPOCl_2^+ + H^+$$
$$(P) \quad POCl_3 \rightleftharpoons POCl_2^+ + Cl^-$$
$$(K_{HCl}^{-1}) \quad H^+ + Cl^- \rightleftharpoons HCl;$$

damit ist

$$K_S = K_3 \cdot \frac{K_{HCl}}{P} = 10^{-4} \frac{10^{-10}}{\leqslant 10^{-14}} \geqslant 1$$

Die Koordinationsaffinität des Protons gegenüber Triäthylamin ist also in Phosphoroxychlorid gleich oder kleiner als die des $POCl_2^+$, je nachdem ob das Ionenprodukt des Phosphoroxychlorids gleich oder kleiner als 10^{-14} ist. Leitfähigkeitsmessungen haben zwar Werte von etwa 10^{-14} ergeben, doch legt die niedrige DK[13] des Phosphoroxychlorids und die Sprunghöhe bei potentiometrischen Titrationen starker Säuren mit starken Basen und umgekehrt[14, 15] den Schluß nahe, daß letzteres der Fall ist.

[13] *H. Schlundt*, J. phys. Chem. **5**, 515 (1901).
[14] *V. Gutmann* und *F. Mairinger*, Z. anorg. allg. Chem. **289**, 279 (1957).
[15] *V. Gutmann* und *F. Mairinger*, Mh. Chem. **89**, 724 (1958).

Umsetzungen in wasserfreiem Benzoylbromid

Von

V. Gutmann und **K. Utvary**

Aus dem Institut für Anorganische und Allgemeine Chemie der Technischen Hochschule Wien

Mit 7 Abbildungen

(Eingegangen am 13. August 1959)

Benzoylbromid löst verschiedene Metallbromide unter elektrolytischer Dissoziation. Entwässerungen von Metallbromidhydraten sind mit Benzoylbromid möglich. Aus den Lösungen einiger Metallbromide werden Solvate erhalten. Ionenreaktionen von gelösten Metallbromiden mit Tetraalkylammoniumbromiden führen zu Bromokomplexen (Bromidionenkoordination); aber auch dem Carbonylsauerstoff der Solvensmolekel dürfte bei der Komplexbildung eine maßgebliche Rolle zukommen.

1. Löslichkeiten einiger Metallbromide und Leitfähigkeiten ihrer Lösungen

Durch Leitfähigkeitsmessungen[1, 2] wurde gezeigt, daß wasserfreies Benzoylbromid als ionisierendes Lösungsmittel für Tetraalkylammoniumbromide fungiert. Aber auch verschiedene Metallbromide geben Lösungen, die besser leiten als das reine Solvens (Tab. 1 und Tab. 2).

Da Umsetzungen in wasserfreien Oxybromiden bisher kaum studiert wurden[3], wird im folgenden über die Verhältnisse in Benzoylbromid berichtet.

2. Entwässerungen mit Benzoylbromid

Da Benzoylbromid mit Wasser zu flüchtigem Bromwasserstoff und bei 100° sublimierender Benzoesäure reagiert, kann zur Herstellung der

[1] *V. Gutmann* und *K. Utvary*, Mh. Chem. **89**, 731 (1958).

[2] *K. Utvary* und *V. Gutmann*, Mh. Chem. **90**, 710 (1959).

[3] Über Verbindungen des $POBr_3$: *N. N. Greenwood* und *I. J. Worral*, J. Inorg. Nucl. Chem. **6**, 34 (1958); *J. C. Sheldon* und *S. Y. Tyree*, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 4775 (1958).

Tabelle 1
Löslichkeiten einiger Metallbromide in Benzoylbromid bei 20°

Bromid	Löslichkeit	Farbe der Lösung	Anm.
Alkalibromide	praktisch unlöslich	—	
Erdalkalibromide	praktisch unlöslich	—	
$AlBr_3$	~ 1,0 molar	farblos → gelb	a)
$GaBr_3$	~ 0,5 molar	farblos → grün → bronze	a)
$InBr_3$	~ 0,01 molar	farblos → olive → bronze	a)
$TiBr_4$	~ 1,0 molar	rötlich	
$SnBr_4$	~ 1,0 molar	farblos	
$PbBr_2$	praktisch unlöslich	—	
$CuBr_2$	~ 10^{-5} molar	grünlich	
AgBr	praktisch unlöslich	—	
$AuBr_3$	~ 0,01 molar	rot	
$ZnBr_2$, $CdBr_2$	praktisch unlöslich	—	
$HgBr_2$	~ 0,01 molar	farblos	b)
$NbBr_5$	~ 0,01 molar	rot	b)
$TaBr_5$	~ 0,01 molar	gelb	b)
PBr_3	in jedem Verhältnis mischbar	farblos	b)
$AsBr_3$	~ 1,0 molar	farblos	
$SbBr_3$	~ 0,5 molar	farblos	
$CrBr_3$	unlöslich	—	
$MoBr_3$	~ 0,01 molar	rot	
WBr_5	~ 0,01 molar	braun	
$TeBr_4$	~ 0,01 molar	gelb	b)
$CoBr_2$, $NiBr_2$	unlöslich	—	

a) Die unmittelbar nach dem Lösen farblosen Lösungen ändern beim Stehen ihre Farbe in der angegebenen Weise. b) Geringe Lösungsgeschwindigkeit.

Tabelle 2. Elektrische Leitfähigkeit verschiedener wasserfreier Metallbromide in Benzoylbromid bei 20°

Bromid	c (Mol/Liter)	$\varkappa$ ($Ohm^{-1} \cdot cm^{-1}$)	Λ_c ($Ohm^{-1} \cdot cm^2 \cdot Mol^{-1}$)
Aluminium(III)-bromid	$5{,}0 \cdot 10^{-3}$	$2{,}40 \cdot 10^{-5}$	4,8
Gallium(III)-bromid	$5{,}0 \cdot 10^{-3}$	$2{,}51 \cdot 10^{-5}$	5,0
Indium(III)-bromid	$5{,}0 \cdot 10^{-3}$	$2{,}67 \cdot 10^{-5}$	5,3
Quecksilber(II)-bromid	$1{,}3 \cdot 10^{-4}$	$7{,}22 \cdot 10^{-7}$	5,5
Gold(III)-bromid	$5{,}0 \cdot 10^{-3}$	$2{,}78 \cdot 10^{-5}$	5,6
Gold(III)-bromid	$1{,}3 \cdot 10^{-4}$	$8{,}55 \cdot 10^{-7}$	6,8
Zinn(IV)-bromid	$5{,}0 \cdot 10^{-3}$	$2{,}31 \cdot 10^{-5}$	4,6
Antimon(III)-bromid	$5{,}0 \cdot 10^{-3}$	$9{,}05 \cdot 10^{-6}$	1,8
Niob(V)-bromid	$1{,}2 \cdot 10^{-4}$	$4{,}86 \cdot 10^{-7}$	4,1

Lösungen wasserfreier Bromide von kristallwasserhältigen Bromiden ausgegangen werden. Ähnlich wie Thionylchlorid[4] oder Benzoylchlorid[5]

[4] *H. Hecht*, Z. anorg. Chem. **254**, 37 (1947).
[5] *V. Gutmann* und *H. Tannenberger*, Mh. Chem. **88**, 216 (1957).

zur Herstellung wasserfreier Chloride verwendbar sind, können mit Hilfe von Benzoylbromid die darin schwer löslichen wasserfreien Bromide erhalten werden.

Tabelle 3. Entwässerung von Bromiden in Benzoylbromid

Ausgangsprodukt (jeweils ca. 1 g)	Reaktionsbedingungen (in 10 ml Benzoylbromid)	Isolierbares Endprodukt
$MgBr_2 \cdot 6\,H_2O$	100°, 2 Stdn.	$MgBr_2$; hält etwas Benzoylbromid fest
$CaBr_2 \cdot 6\,H_2O$.....	150°, 2 Stdn.	$CaBr_2$
$SrBr_2 \cdot 6\,H_2O$	150°, 2 Stdn.	$SrBr_2$
$BaBr_2 \cdot 2\,H_2O$	150°, 2 Stdn.	$BaBr_2$
$ZnBr_2 \cdot 2\,H_2O$	120°, 1 Stde.	$ZnBr_2$
$CdBr_2 \cdot 2\,H_2O$	120°, 1 Stde.	$CdBr_2$
$NiBr_2 \cdot 6\,H_2O$	100°, 10 Min.	$NiBr_2$
$CoBr_2 \cdot 6\,H_2O$.....	100°, 10 Min.	$CoBr_2$
$MnBr_2 \cdot 4\,H_2O$	100°, 10 Min.	$MnBr_2$

Die Isolierung der in Benzoylbromid löslichen wasserfreien Bromide (Tab. 1) stößt auf Schwierigkeiten, vor allem dann, wenn sie Solvate bilden (Abschnitt 4). Da Eisen(II)-bromid schwer löslich ist, Eisen(III)-bromid hingegen eine tiefrote Lösung bildet, aus der ein Solvat erhalten werden kann, wird bei der Entwässerung von $Fe_3Br_8 \cdot 6\,H_2O$ nur ein Drittel des Eisens als Eisen(II)-bromid ausgefällt:

$$Fe_3Br_8 \cdot 6\,H_2O + 8\,C_6H_5COBr = FeBr_2 + 6\,HBr + 2\,C_6H_5COBr \cdot FeBr_3 + \\ + 6\,C_6H_5COOH$$

3. Solvate

Neben der von *Lebedew*[6] aufgefundenen Verbindung des Aluminiumbromids sind bisher keine Solvate des Benzoylbromids beschrieben worden. Aus der tiefroten Lösung des Eisen(III)-bromids, die z. B. beim Einbringen von $FeBr_3 \cdot 6\,H_2O$ in Benzoylbromid bei Zimmertemp. entsteht, können nach Zugabe der etwa vierfachen Menge CCl_4 in der Kälte rote Kristalle der Zusammensetzung $FeBr_3 \cdot C_6H_5COBr$ erhalten werden. Auf ähnliche Weise entstehen weiße Kristalle der Verbindung $GaBr_3 \cdot C_6H_5COBr$. Es ist anzunehmen, daß auch andere Metallbromide ähnliche Verbindungen bilden. Die wasserfreien Bromide konnten aus den Solvaten nicht zurückgewonnen werden. Sie sind auch im Vak. bei 150° stabil und zersetzen sich bei höheren Temperaturen in unübersichtlicher Weise.

[6] *N. N. Lebedew*, J. allg. Chem. [Moskau] **21**, 1788 (1951), ref. in Chem. Abstr. **46**, 6586 (1952).

4. Solvosystem

Es ist wahrscheinlich, daß die geringe Leitfähigkeit des gereinigten Benzoylbromids[7] mindestens teilweise auf Eigenionisation zurückzuführen ist, die ohne Berücksichtigung der Solvatation folgendermaßen wiedergegeben wird:

$$C_6H_5COBr \rightleftharpoons C_6H_5CO^+ + Br^-$$

Die löslichen Bromide können die Bromidionen-aktivität des reinen Lösungsmittels entweder erhöhen oder erniedrigen. Im ersten Falle wird dies als basische, im zweiten Falle als saure Funktion bezeichnet[8]. Typisch basisch fungieren die Tetraalkylammonium-bromide:

$$R_4NBr \rightleftharpoons R_4N^+ + Br^-$$

Wie präparative und potentiometrische Untersuchungen gezeigt haben, fungieren die löslichen Metallbromide meist sauer (Abschnitt 5), z. B.

$$AlBr_3 + Br^- \rightleftharpoons AlBr_4^-$$
$$SnBr_4 + 2\,Br^- \rightleftharpoons SnBr_6^{--}$$

Zwischen ihnen erfolgende Umsetzungen können auf Bromidionenübergänge zurückgeführt werden. Daneben dürfte, wie dies ausführlich für Lösungen in wasserfreiem Phosphoroxychlorid gezeigt werden konnte[9, 10, 11], auch die Koordinationsfähigkeit des Carbonylsauerstoffes der Solvensmolekel in den Lösungen eine Rolle spielen.

Tabelle 4. In Benzoylbromid untersuchte Bromidelektroden

Metall	Angriff durch Benzoylbromid	Löslichkeit des vermutlich entstehenden Bromids	Beobachtungen bei den Titrationen
Ca	nicht beobachtbar	sehr gering	—
Ag	sehr langsam (hellgelbe Lösung)	sehr gering	Komplexbildung im stark basischen Bereich
Au	braunrote Lösung	$AuBr_3$, gut löslich	unreproduzierbar
Ti	langsam	$TiBr_4$, löslich	unreproduzierbar
Mo	sehr langsam	$MoBr_3$, wenig löslich	Komplexbildung im stark basischen Bereich
Fe	rote Lösung	$FeBr_3$, gut löslich	unreduzierbar
Pt	nicht beobachtbar	—	unreproduzierbar

[7] *V. Gutmann* und *K. Utvary*, Mh. Chem. **89**, 186 (1958).
[8] *V. Gutmann* und *I. Lindqvist*, Z. physik. Chem. **203**, 250 (1954).
[9] *V. Gutmann* und *M. Baaz*, Angew. Chem. **71**, 57 (1959).
[10] *M. Baaz* und *V. Gutmann*, Mh. Chem. **90**, 426 (1959).
[11] *V. Gutmann* und *M. Baaz*, Mh. Chem. **90**, 729 (1959).

5. Umsetzungen zwischen gelösten Bromiden

Bromidionen-übergänge können mit Hilfe einer auf die Bromidionenaktivität ansprechenden Elektrode potentiometrisch verfolgt werden. Als Elektrodenmaterial eignet sich von den untersuchten Metallen Silber oder Molybdän, obwohl auch diese nicht ideal reversible Bromidelektroden darstellen; vor allem im stark basischen Gebiet treten wegen Komplexbildung der Metallbromide Störungen auf.

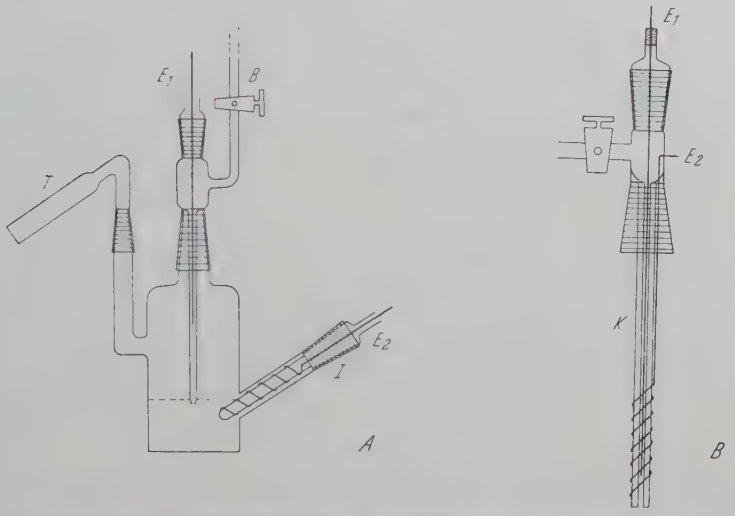


Abb. 1. Anordnungen zur Durchführung der potentiometrischen Titrationen in Benzoylbromid
Gesamtansicht mit Anordnung A:
E_1: Hilfselektrode; E_2: Indikatorelektrode; B: Bürette; T: Trockenröhrchen
Anordnung B: Elektrodenpaar zum Einsetzen in A/I
E_1: Hilfselektrode; E_2: Indikatorelektrode; K: Kapillare

Die Titrationen wurden mit gebremster Hilfselektrode mit praktisch verhinderter Diffusion[12] ausgeführt. Die Hilfselektrode war entweder, wie schon früher beschrieben[13], in die Bürettenspitze (Anordnung A) oder innerhalb der Kapillare eingebaut, um die die Indikator-elektrode gewickelt war (Anordnung B, Abb. 1).

Titriert man die frisch hergestellten farblosen Lösungen der Bromide des Aluminiums, Galliums und Indiums mit Tetrabutylammoniumbromid (Anordnung A), so erfolgt beim Molverhältnis 1:1 ein Potentialsprung. Aus dem Vergleich der Höhen der Potentialsprünge ergibt sich, daß die Säurestärke vom schwach sauren Aluminiumbromid über Galliumbromid zum Indiumbromid zunimmt (Abb. 2). Aus den neutralisierten Lösungen wird durch Zusatz von CCl_4 beim Abkühlen nicht das Solvat,

[12] *K. Cruse, E. P. Görtz* und *H. P. Möller*, Z. Elektrochem. **55**, 405 (1951).
[13] *V. Gutmann* und *F. Mairinger*, Z. anorg. allg. Chem. **289**, 279 (1957).

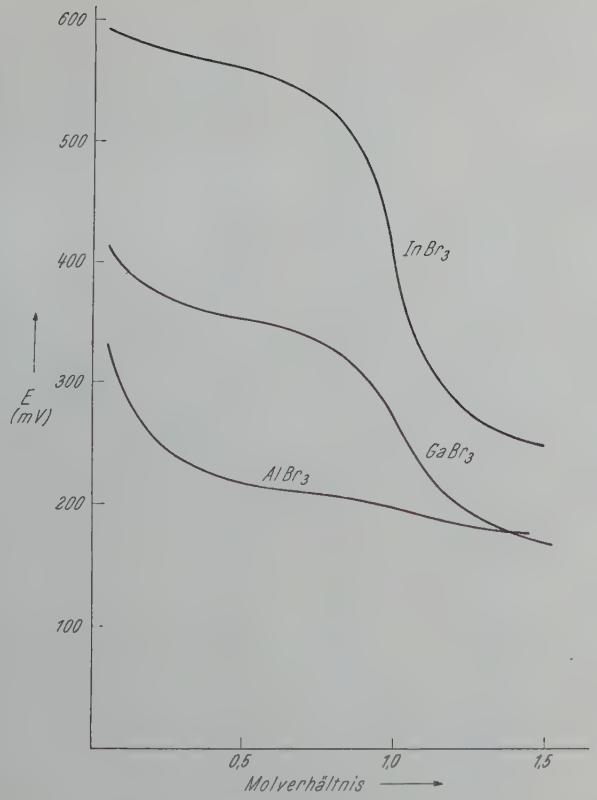


Abb. 2

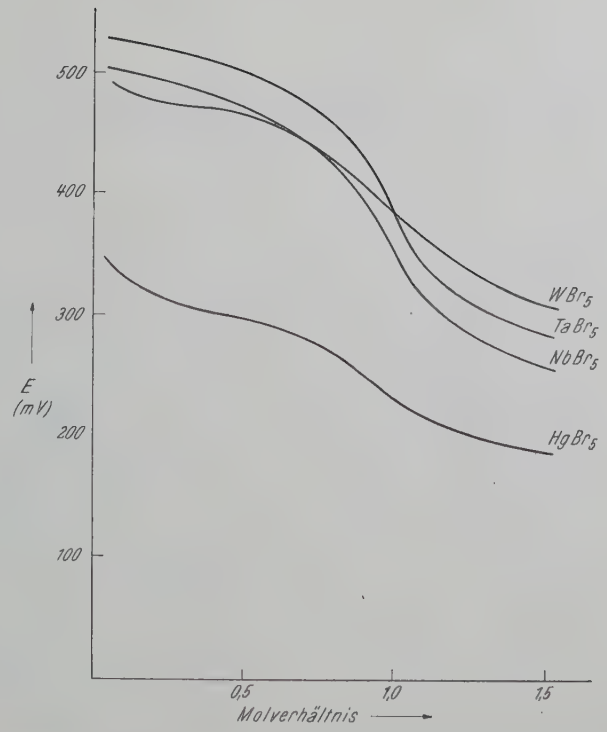


Abb. 3

Abb. 2. Potentiometrische Titrationen in Benzoylbromid bei 20°; Elektroden: Ag/AgBr, Anordnung A; Vorgelegt: 2,0 ml 0,01 m Metallbromid-lösung; Titriert mit: 0,01 m Tetrabutylammoniumbromid-lösung

Abb. 3. Potentiometrische Titrationen in Benzoylbromid bei 20°; Elektroden: Ag/AgBr, Anordnung A; Vorgelegt: 2,0 ml 0,01 m Metallbromid-lösung; Titriert mit: 0,01 m Tetrabutylammoniumbromid-lösung

sondern Tetrabutylammonium-tetrabromoaluminat bzw. Tetrabutylammonium-tetrabromogallat ausgefällt. Damit ist das Stattfinden der Neutralisationsreaktion auch präparativ gezeigt.

Als ebenfalls einbasige Säuren verhalten sich die Pentabromide des Niobs, Tantals und Wolframs (Abb. 3). Auf diese Weise werden in den Lösungen Hexabromoniobat, Hexabromotantalat und Hexabromowolframat (V) gebildet. Auch Quecksilber(II)-bromid, dessen Schmelze selbst

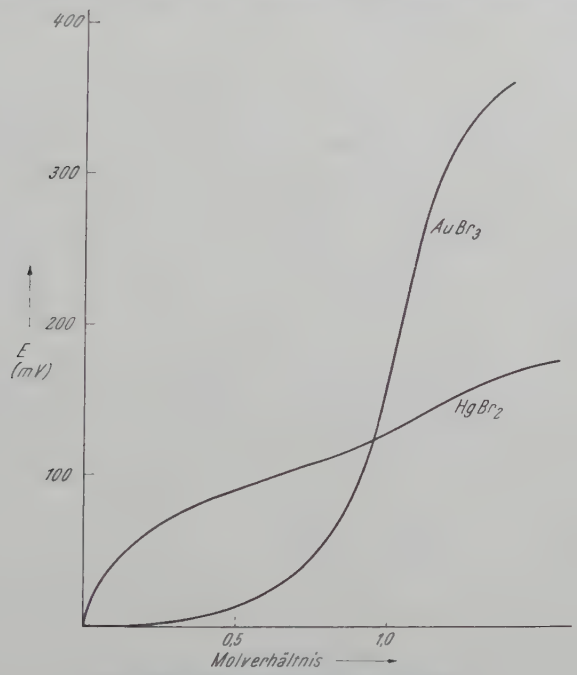


Abb. 4. Potentiometrische Titrationen in Benzoylbromid bei 20°
Elektroden: Mo/$MoBr_x$, Anordnung B
Vorgelegt: 2,0 ml 0,01 m Metallbromid-lösung
Titriert mit: 0,01 m Tetrabutylammoniumbromid-lösung

als ionisierendes Medium fungiert[14–18], verhält sich als allerdings schwacher Bromidionen-akzeptor, offenbar unter Bildung von $HgBr_3^-$-Ionen. Besonders hoch ist der bei Gold(III)-bromid erfolgende Potentialsprung (Abb. 4).

Während die bisher behandelten Bromide je ein Bromidion akzep-

[14] *G. Jander* und *K. Brodersen*, Z. anorg. Chem. **261**, 261 (1950).
[15] *G. Jander* und *K. Brodersen*, Z. anorg. Chem. **262**, 33 (1950).
[16] *G. Jander* und *K. Brodersen*, Z. anorg. allg. Chem. **264**, 57, 76, 92 (1951).
[17] *G. Jander* und *K. Brodersen*, Z. anorg. allg. Chem. **265**, 117 (1951).
[18] *G. Jander* und *K. Brodersen*, Z. analyt. Chem. **133**, 146 (1951).

tieren, werden von Titan(IV)-bromid und Zinn(IV)-bromid je zwei Bromid-ionen aufgenommen (Abb. 5).

$$TiBr_4 + 2\ Br^- \rightleftharpoons TiBr_6^{--}$$
$$SnBr_4 + 2\ Br^- \rightleftharpoons SnBr_6^{--}$$

Eine dem Pentabromo-komplex oder einem „sauren Salz" entsprechende Zwischenstufe ist dabei nicht zu erkennen. Die Bildung des Hexabromostannates konnte auch durch Isolierung der Tetrabutylammoniumverbindung aus der Lösung gezeigt werden.

Tabelle 5. Potentiale von mit Tetrabutylammoniumbromid in Benzoylbromid halbneutralisierten Metallbromidlösungen

Bromid	E (V)	Bromid	E (V)
$AlBr_3$	0,21	$NbBr_5$	0,46
$SbBr_3$	0,23	WBr_5	0,46
$TiBr_4$	0,28	$TaBr_5$	0,49
$HgBr_2$	0,29	$SnBr_4$	0,50
$GaBr_3$	0,35	$InBr_3$	0,55

Der Vergleich der Potentiale halbneutralisierter Metallbromidlösungen (Tab. 5) zeigt, daß die sauren Eigenschaften der Bromide einer Gruppe mit zunehmender Kationengröße zunehmen:

$$AlBr_3 < GaBr_3 < InBr_3$$
$$TiBr_4 < SnBr_4$$
$$NbBr_5 < TaBr_5$$

Innerhalb der Perioden läßt sich ebenfalls eine Gesetzmäßigkeit erkennen:

$$HgBr_2 < AuBr_3$$
$$SbBr_3 < SnBr_4 < InBr_3$$
$$WBr_5 < TaBr_5$$

Läßt man eine ursprünglich farblose Lösung von Galliumbromid oder Indiumbromid unter Ausschluß von Feuchtigkeit stehen, so wird sie zunächst olivgrün, später bronzefarben; die Farberscheinung wird durch Erwärmen beschleunigt. Titriert man eine gefärbte Lösung mit Tetrabutylammonium-bromid, so erfolgen die Potentialsprünge schon vor Erreichen des Molverhältnisses 1:1 (Abb. 6). Nach 24 Stdn. stehen nur etwa zwei Drittel des ursprünglich gelösten Gallium(III)-bromids zur Bromidionen-aufnahme zur Verfügung. Dieselbe Erscheinung ergibt sich aus dem Verlauf der konduktometrischen Titrationen. Abb. 7 zeigt die Titration von vorgelegtem Tetrabutylammonium-bromid mit einer frisch zubereiteten und einer 10 Stdn. alten Lösung von Indium-

bromid. Im zweiten Falle wird zur Neutralisation derselben Basenmenge die etwa 1,4fache Menge der Indiumbromid-lösung benötigt.

Diese Beobachtungen zeigen, daß beim Stehen der Lösungen maßgebliche Mengen der gelösten Bromide derart verändert werden, daß sie mit Bromidionen keine Ionenreaktion eingehen; vermutlich durch die langsame Bildung und Dissoziation von Solvatmolekeln. Die Strukturen der

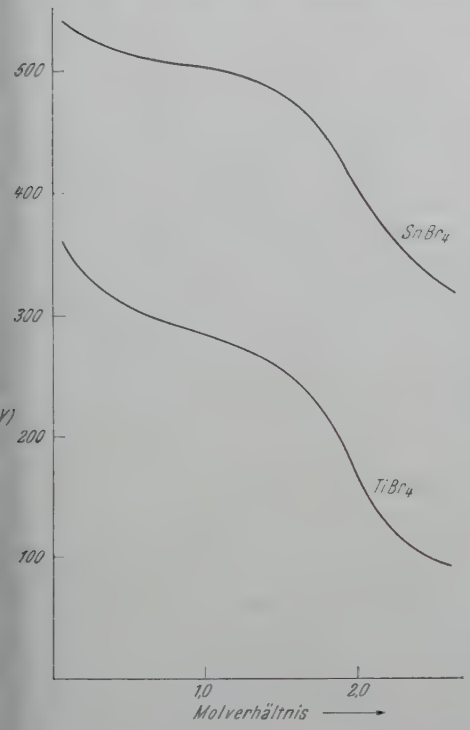


Abb. 5

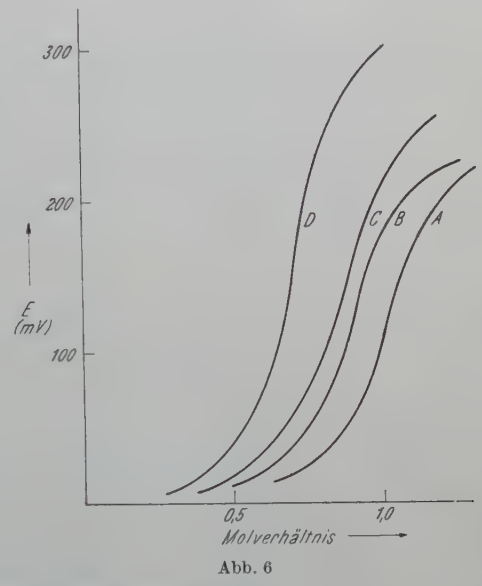


Abb. 6

Abb. 5. Potentiometrische Titrationen in Benzoylbromid bei 20°
Elektroden: Ag/AgBr, Anordnung A
Vorgelegt: 2,0 ml 0,01 m Metallbromid-lösung
Titriert mit 0,01 m Tetrabutylammoniumbromid-lösung

Abb. 6. Zeitabhängigkeit potentiometrischer Titrationen in Benzoylbromid bei 20°
Elektroden: $Mo/MoBr_x$, Anordnung B
Vorgelegt: 2,0 ml 0,01 m Galliumbromid-lösung
Titriert mit: 0,01 m Tetrabutylammoniumbromid-lösung
A: frisch hergestellte Lösung; C: 10 Stdn. alte Lösung;
B: 4 Stdn. alte Lösung; D: 24 Stdn. alte Lösung

Solvate sind zwar nicht bekannt, doch darf aus verschiedenen Gründen, u. a. in Analogie zu den Verhältnissen in Phosphoroxychlorid[10, 11, 19–21], angenommen werden, daß in ihnen eine Koordination des Carbonylsauerstoffes der Solvensmolekel an die Elektronenlücke des Metallbromids

[19] *V. Gutmann* und *M. Baaz*, Z. anorg. allg. Chem. **298**, 121 (1959).
[20] *W. L. Groeneveld*, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **75**, 594 (1956).
[21] *I. Lindqvist* und *C. I. Brändén*, Acta Chem. Scand. **12**, 134 (1958).

erfolgt. In den Lösungen dürfte eine Konkurrenz zwischen Bromidionenkoordination und O-Koordination an den Metallbromiden eine entscheidende Rolle spielen.

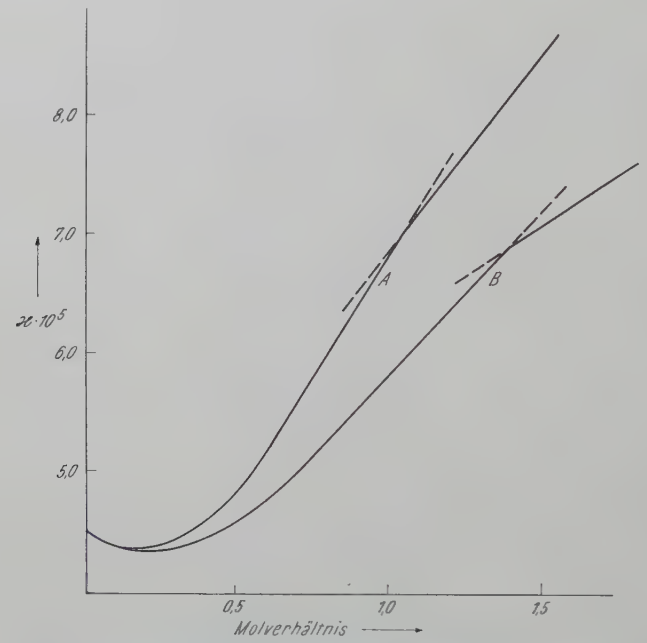


Abb. 7. Konduktometrische Titrationen in Benzoylbromid bei 20°
Vorgelegt: 2,0 ml 0,01 m Tetrabutylammoniumbromid-lösung
Titriert mit: 0,01 m Indiumbromid-lösung; A: frisch zubereitete Lösung; B: 10 Stdn. alte Lösung

Experimenteller Teil

Bromide: Benzoylbromid wurde, wie früher beschrieben, gewonnen und gereinigt. n-$(C_4H_9)_4NBr$ (Fa. Fluka) wurde mit absol. Äther ausgekocht und sodann dreimal aus absol. Äthylazetat mit heißem Petroläther umgefällt. $AlBr_3$ wurde dreimal im Vak. destilliert. $GaBr_3$ wurde aus den Elementen hergestellt und durch Destillation gereinigt. $InBr_3$, $NbBr_5$, $TaBr_5$ und WBr_5 wurden ebenfalls durch Bromierung der Metalle erhalten und mehrfach im Vak. sublimiert. $SbBr_3$ (Riedel-de Haën) wurde dreimal über Antimonpulver destilliert. Zur Darstellung von $TiBr_4$ und $SnBr_4$ wurden die Metalle bromiert und durch wiederholte Destillation gereinigt. $AuBr_3$ (Fa. Fluka) wurde mit Brom durchfeuchtet und im Exsiccator über KOH belassen. Dies wurde solange wiederholt, bis sich eine Probe in verd. KBr-Lösung vollständig löste. Zur Darstellung von $HgBr_2$ wurden 10 g Hg mit 120 ml H_2O überschichtet und unter Rühren tropfenweise 8 g Brom hinzugefügt. Nach dem Erhitzen wurde die Lösung filtriert und gekühlt. Die Kristalle wurden über P_2O_5 getrocknet und im Vak. sublimiert.

Entwässerungen: Etwa 1 g des Bromid-Hydrates wurden mit 10 ml Benzoylbromid am Rückflußkühler erwärmt. Das Reaktionsende wurde an

der Beendigung der HBr-Entwicklung erkannt. War das wasserfreie Bromid ausgefallen, wurde dekantiert, mit reinem Benzoylbromid gewaschen und mit absol. CCl_4 einige Min. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Filtrieren wurde im Vak. auf 100° erhitzt und die Produkte analysiert bzw. in Ampullen abgeschmolzen. Brom wurde potentiometrisch bestimmt. $CaBr_2$ (gef. Ca 20,2%, Br 79,9%; ber. Ca 20,05%, Br 79,95%), $SrBr_2$ (gef. Sr 36,0%, Br 64,9%; ber. Sr 35,45%, Br 64,55%), $BaBr_2$ (gef. Ba 46,5%, Br 53,2%; ber. Ba 46,15%, Br 53,85%), $ZnBr_2$ (gef. Zn 30,1%, Br 70,0%, ber. Zn 29,9%, Br 70,1%), $CdBr_2$ (gef. Cd 40,8%, Br 58,2%; ber. Cd 41,35%, Br 58,65%), $NiBr_2$ (gef. Ni 26,3%, Br 74,0%; ber. Ni 26,9%, Br 73,1%), $CoBr_2$ (gef. Co 27,0%, Br 73,6%; ber. Co 26,95%, Br 73,05%), $MnBr_2$ (gef. Mn 26,0%, Br 74,0%; ber. Mn 25,6%, Br 74,4%).

Solvate: Eisen(III)-bromidhexahydrat wurde mit Benzoylbromid übergossen. Es entstand bei Zimmertemp. unter gleichzeitiger Gasentwicklung eine tiefrote Lösung und ein weißer Niederschlag (Benzoesäure). Nach dem Erwärmen wurde filtriert und zur Lösung die etwa vierfache Menge CCl_4 hinzugefügt. Bei — 10° wurden kleine rote Kristalle erhalten (gef. Fe 11,2%, Br 66,9%, ber. für $FeBr_3 \cdot C_6H_5COBr$: Fe 11,6%, Br 66,5%).

Gallium(III)-bromid wurde in Benzoylbromid gelöst und mit CCl_4 bis zur beginnenden Trübung versetzt. Die beim Abkühlen erhaltenen Kristalle wurden filtriert und im Vak. vom Solvens befreit (gef. Ga 13,8%, Br 65,1%; ber. für $C_6H_5COBr \cdot GaBr_3$: Ga 14,1%, Br 64,6%).

Verhalten von $Fe_3Br_8 \cdot 6\,H_2O$: Beim Übergießen mit Benzoylbromid entstand neben der tiefroten Lösung ein weißer Niederschlag. Dieser wurde abfiltriert, mehrmals mit Benzoylbromid erhitzt, mit CCl_4 gewaschen und im Vak. bei 100° von Benzoesäure befreit (gef. Fe 26,1%, Br 74,2%; ber. für $FeBr_2$: Fe 25,95%, Br 74,05%). Aus der roten Lösung wurde durch Zusatz von CCl_4 $FeBr_3 \cdot C_6H_5COBr$ erhalten (gef. Fe 11,5%, Br 67,0%; ber. für $FeBr_3 \cdot C_6H_5COBr$: Fe 11,6%, Br 66,5%).

Bromokomplexe: Die Lösung äquimolarer Mengen von $(C_4H_9)_4NBr$ und $GaBr_3$ in Benzoylbromid wurde mit heißem CCl_4 versetzt und auf — 10° abgekühlt. Die dabei ausgefallenen Kristalle wurden aus Benzoylbromid mit CCl_4 umkristallisiert (gef. Br 51,0%, Ga 10,9%, C 30,8%, H 5,35%; ber. für $[(C_4H_9)_4N]GaBr_4$: Br 50,6%, Ga 11,05%, C 30,45%, H 5,74%). Auf dieselbe Weise wurden die Verbindungen des $AlBr_3$ und $SnBr_4$ erhalten. $[(C_4H_9)_4N]AlBr_4$: (gef. Br 54,5%, Al 5,0%, C 32,3%, H 7,0%; ber. Br. 54,3%, Al 4,58%, C 32,62%, H 6,16%); $[(C_4H_9)_4N]_2SnBr_6$: (gef. Br 44,9%, Sn 10,1%, C 36,2%, H 7,18%; ber. Br 44,3%, Sn 10,96%, C 35,49%, H 6,70%). Beim Zusatz einer $(C_4H_9)_4NBr$-Lösung zu einer $SbBr_3$-Lösung entstand ein Niederschlag, der mit CCl_4 gewaschen und im Vak. vom Solvens befreit wurde (gef. Br 47,1%, Sb 17,0%, C 28,5%, H 5,05%; ber. für $[(C_4H_9)_4N]SbBr_4$: Br 46,8%, Sb 17,8%, C 28,1%, H 5,31%).

Elektrochemische Messungen: Für die potentiometrischen Titrationen wurde ein direkt anzeigendes Röhrenvoltmeter mit einem Eingangswiderstand von 10^7 Ohm verwendet, für die konduktometrischen Titrationen eine Philips Leitfähigkeitsbrücke GM 4249.

Synthesen von Heterocyclen. 22. Mitt.:

Eine Synthese des 4-Hydroxy-carbostyrils und seiner Derivate

Von

E. Ziegler und **H. Junek**

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der Universität Graz

(Eingegangen am 24. Juli 1959)

4-Hydroxy-carbostyril kann aus Anilin und Benzylmalonsäure-bis-(2,4-dichlorphenol)-ester (Bzm.-Ester) über das 3-Benzyl-4-hydroxy-carbostyril als Zwischenprodukt synthetisiert werden. Analog verläuft die Umsetzung mit N-Methyl-, N-Phenyl- und N-Benzyl-anilin.

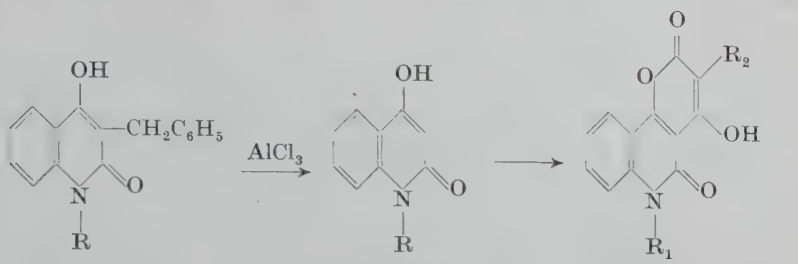
Nach *P. Baumgarten* und *W. Kärgel*[1] können in 3-Stellung substituierte 4-Hydroxy-carbostyrile durch Thermolyse entsprechend substituierter Malonsäure-dianilide aufgebaut werden. Dieses einfache Verfahren ist aber für die Synthese des 4-Hydroxy-carbostyrils nicht geeignet. Letzteres ist dagegen u. a. durch Erhitzen von N-Acetyl-anthranilsäuresalzen[2] mit wasserfreien Alkalien bzw. durch Ringschluß von Malonsäuredianilid[3] mit $AlCl_3$ über das 4-Anilo-carbostyril leicht zugänglich.

4-Hydroxy-carbostyril V kann aber auch unter Ausnützung des Verfahrens von *P. Baumgarten* und *W. Kärgel*[1] synthetisiert werden. Zu diesem Zwecke setzt man Anilin mit Benzylmalonsäure-bis-(2,4-dichlorphenol)-ester bei Temperaturen zwischen 230—240° um und entbenzyliert das dabei entstehende 3-Benzyl-4-hydroxy-carbostyril I (70—75% d. Th., Schmp. 214—216°) durch Verschmelzen mit $AlCl_3$ zu V (90% d. Th.).

---

[1] *P. Baumgarten* und *W. Kärgel*, Ber. dtsch. chem. Ges. **60**, 832 (1927).
[2] Bad. Anilin- u. Soda-Fabr., D. R. P. 117 167; Chem. Zbl. **1901**, **I**, 462.
[3] *E. Ziegler* und *H. Junek*, Mh. Chem. **87**, 503 (1956).

Die Verbindung I ist schon von *P. Baumgarten* und *W. Kärgel*[1] mit Hilfe des Benzylmalonsäure-diäthylesters, aber anscheinend in sehr mäßiger Ausbeute und unrein (Schmp. 194°), erhalten worden.



I: R = H
II: R = C_6H_5
III: R = CH_3
IV: R = $CH_2C_6H_5$

V: R = H
VI: R = C_6H_5
VII: R = CH_3
VIII: R = $CH_2C_6H_5$

IX: R_1 = H, R_2 = $CH_2C_6H_5$
X: R_1 = R_2 = H
XI: R_1 = C_6H_5, R_2 = H

Bei Einwirkung des Bzm.-Esters auf 4-Hydroxy-carbostyril bildet sich 3′-Benzyl-4′-hydroxy-[1′,2′-pyrono-*5′,6′:3,4*-carbostyril] IX, das in den Grundkörper dieser Reihe, in X, übergeführt werden kann. Die Verbindung X ist übrigens auch aus 4-Hydroxy-carbostyril und Malonsäure-bis-(2,4-dichlorphenol)-ester direkt zugänglich. Sie gibt, wie die analog gebauten Pyrono-cumarine[4], mit $FeCl_3$-Lösung eine rote Farbreaktion, deren Zustandekommen auch hier auf die räumliche Lagerung der OH- zur CO-Gruppe zurückzuführen ist. Bei der Synthese von X entsteht jeweils in geringer Menge 3-Acetyl-4-hydroxy-carbostyril, dessen Bildung durch einen hydrolytischen Zerfall des Grundsystems X ausgelöst ist.

Diphenylamin reagiert mit Bzm.-Ester quantitativ zum 1-Phenyl-3-benzyl-4-hydroxy-carbostyril II, welches sich mit $AlCl_3$ in rund 70% Ausbeute zum 1-Phenyl-4-hydroxy-carbostyril VI umsetzen läßt. Letzteres ist mit dem nach dem D. R. P. 287 803[5] aus N-Phenyl-anthranilsäure und Essigsäureanhydrid erhältlichen Produkt identisch. Angeblich haben auch *P. Baumgarten* und *M. Riedel*[6] diese Verbindung schon in Händen gehabt, was aber, wie inzwischen *R. E. Bowman, A. Campbell* und *E. M. Tanner*[7] feststellen konnten, nicht zutrifft.

Die nach *P. Baumgarten* und *M. Riedel*[6] aus Diphenylamin und Malonsäure-diäthylester dargestellte Substanz (Schmp. 293°) gibt mit der von uns erhaltenen (Schmp. 295—296°) eine deutliche Schmelzpunktsdepression

[4] *E. Ziegler* und *H. Junek*, Mh. Chem. **86**, 506 (1955).
[5] Höchster Farbwerke, Chem. Zbl. **1915, II**, 1034.
[6] *P. Baumgarten* und *M. Riedel*, Ber. dtsch. chem. Ges. **75**, 984 (1942).
[7] *R. E. Bowman, A. Campbell* und *E. M. Tanner*, J. Chem. Soc. [London] **1959**, 444.

(265—273°) und außerdem die für die Pyronocarbostyril-Struktur[8] XI charakteristische rote $FeCl_3$-Reaktion. Die englischen Autoren[7] haben für diese fragliche Substanz auf Grund der von ihnen ermittelten Elementaranalysen, Molekulargewichtsbestimmungen und optischen Daten ebenfalls eine Pyronocarbostyril-Struktur XI festgelegt.

1-Phenyl-4'-hydroxy-[1',2'-pyrono-*5',6':3,4*-carbostyril] XI kann auch aus Diphenylamin und Malonsäure-2,4-dichlorphenolester bzw. aus N,N'-Tetraphenyl-malonsäure-diamid erhalten werden.

N-Methylanilin reagiert mit Bzm.-Ester innerhalb einer Stde. zu über 90% d. Th. zum 1-Methyl-3-benzyl-4-hydroxy-carbostyril III. Auch in diesem Falle gelingt die Entbenzylierung relativ glatt zum 1-Methyl-4-hydroxy-carbostyril (Schmp. 264—265°) VII, das schon von *H. Waldmann*[9] (Schmp. 264,5°) aus demselben Ausgangsmaterial mit Malonsäure-diäthylester dargestellt worden war.

Nach *E. Bowman* und Mitarbeitern[7] soll das von *H. Waldmann*[9] gewonnene Produkt ebenfalls eine Pyronocarbostyril-Struktur besitzen. Zu denken gibt hier der von den englischen Forschern mit 253—254° bestimmte Schmelzpunkt. Auch das von denselben Autoren[7] synthetisierte 1-Methyl-3-butyl-4-hydroxy-carbostyril (Schmp. 114—115°), das wir mit Hilfe des 2,4-Dichlorphenolesters der Butylmalonsäure erhalten haben (Schmp. 144°), zeigt hinsichtlich seines Schmelzpunktes eine starke Diskrepanz.

Gut verläuft die Synthese des 1,3-Dibenzyl-4-hydroxy-carbostyrils IV (70% d. Th.) und des daraus gewinnbaren 1-Benzyl-4-hydroxy-carbostyrils VIII (50% d. Th.). Kein Ringschluß gelingt mit dem Monoacetat des p-Phenylendiamins, das sich mit Bzm.-Ester lediglich bis zum Dianilid umsetzt. Das aus α-Naphthylamin mit Malonsäure-2,4-dichlorphenolester erhältliche 4-Hydroxy-7,8-benzocarbostyril stimmt in seinen Eigenschaften mit dem nach dem D. R. P. 505 798[10] (mit Malonsäurediäthylester in Lösung) hergestellten Präparat überein.

Die vorliegende Arbeit wurde mit Unterstützung der I. R. Geigy A. G., Basel, durchgeführt, für die wir danken.

Experimenteller Teil

1. *3-Benzyl-4-hydroxy-carbostyril*[1] *(I):* Ein Gemisch von 9,3 g Anilin und 50 g Benzylmalonsäure-bis-(2,4-dichlorphenol)-ester (Bzm.-Ester) wird 10 Min. auf 230—240° erhitzt, das freiwerdende 2,4-Dichlorphenol abdestilliert und das kristallin erstarrende Rohprodukt mit Benzol angerieben. Aus Alkohol Stäbchen vom Schmp. 214—216°. Ausb.: 18 g.

$C_{16}H_{13}NO_2$. Ber. C 76,47, H 5,22. Gef. C 76,61, H 5,30.

[8] Die von uns schon vor einigen Jahren durchgeführten Versuche decken sich weitgehend mit denen der englischen Autoren, die uns erst vor kurzem bekannt geworden sind.

[9] *H. Waldmann*, J. prakt. Chem. [2] **147**, 321 (1937).

[10] *H. Kämmerer*, Chem. Zbl. **1931**, **I**, 2679.

2. *4-Hydroxy-carbostyril*[2, 3] *(V):* 5 g 3-Benzyl-4-hydroxy-carbostyril und 10 g $AlCl_3$ werden 5 Min. auf 140° erhitzt. Nach Zersetzen der Schmelze fällt man das Rohprodukt aus NaOH-HCl um. Ausb.: 3 g (90% d. Th.). Platten aus p-Kresol.

$C_9H_7NO_2$. Ber. C 67,07, H 4,37. Gef. C 67,02, H 4,49.

3. *3'-Benzyl-4'-hydroxy-[1',2'-pyrono-5',6' : 3,4-carbostyril] (IX):* Ein Gemisch von 0,8 g 4-Hydroxy-carbostyril und 2,4 g Bzm.-Ester wird 15 Min. auf 300° erhitzt und die Reaktionsmasse nach dem Erkalten mit Benzol angerieben. Ausb.: 1,4 g (88% d. Th.). Aus Nitrobenzol Platten vom Schmp. 326—327°. Die Verbindung IX ist schwer löslich in Lauge und gibt in Dioxan-Alkohol eine weinrote $FeCl_3$-Reaktion.

$C_{19}H_{13}NO_4$. Ber. C 71,46, H 4,10. Gef. C 71,49, H 3,92.

4. *4'-Hydroxy-[1',2'-pyrono-5',6':3,4-carbostyril] (X):* a) 3 g des Pyronocarbostyrils IX werden mit 10 g $AlCl_3$ 10 Min. auf 170° erhitzt. Nach dem Umfällen sublimiert man im Vak. bei 300°/10 mm. Ausb.: 1 g (46% d. Th.), Schmp. 308°.

b) 1,6 g 4-Hydroxy-carbostyril werden mit 3,9 g Malonsäure-bis-(2,4-dichlorphenol)-ester und 3 g 2,4-Dichlorphenol als Lösungsmittel 10 Min. auf 250° erhitzt. Nach der üblichen Aufarbeitung und nachfolgender Kristallisation aus Eisessig oder Nitrobenzol erhält man 0,8 g (35% d. Th.) Rhomben vom Schmp. 308—309°. In Dioxan-Alkohol rote $FeCl_3$-Reaktion.

$C_{12}H_7NO_4$. Ber. C 62,88, H 3,07. Gef. C 62,82, H 3,19.

5. *3-Acetyl-4-hydroxy-carbostyril:* Bei der Umkristallisation der nach Versuch 4a) und b) erhaltenen Rohprodukte aus Eisessig kann im Filtrat durch Zugabe von H_2O das 3-Acetyl-4-hydroxy-carbostyril in geringer Menge gefällt werden. Aus Tetrachloräthan bzw. Amylacetat Nadeln vom Schmp. 242—243°.

$C_{11}H_9NO_3$. Ber. C 65,02, H 4,46. Gef. C 64,86, H 4,36.

6. *1-Phenyl-3-benzyl-4-hydroxy-carbostyril (II):* Ein Gemisch von 0,85 g Diphenylamin und 1,2 g Bzm.-Ester wird durch 75 Min. auf 250° erhitzt und das Rohprodukt mit Benzol angerieben. Ausb.: 0,8 g. Aus Nitrobenzol oder Tetrachloräthan Platten vom Schmp. 283—284°.

$C_{22}H_{17}NO_2$. Ber. C 80,71, H 5,23. Gef. C 80,65, H 5,04.

7. *1-Phenyl-4-hydroxy-carbostyril*[5] *(VI):* 1,1 g 1-Phenyl-3-benzyl-4-hydroxy-carbostyril werden in 2 g Phenol mit 1,6 g $AlCl_3$ durch 10 Min. auf 250° erhitzt. Das auf die übliche Art erhaltene Rohprodukt wird mit wenig Alkohol angerieben. Ausb.: 0,5 g (71% d. Th.). Aus Alkohol oder Nitrobenzol Spieße vom Schmp. 295—296°, die mit einem nach dem D. R. P. 287 803[5] dargestellten Präparat keine Schmelzpunktsdepression ergeben.

$C_{15}H_{11}NO_2$. Ber. C 75,93, H 4,67. Gef. C 75,96, H 4,63.

8. *1-Phenyl-4'-hydroxy-[1',2'-pyrono-5',6':3,4-carbostyril]*[7] *(XI):* a) 1,7 g Diphenylamin und 6,5 g Malonsäure-2,4-dichlorphenolester werden 30 Min. auf 250° erhitzt und nach dem Erkalten mit Alkohol angerieben. Ausb.: 1,9 g (62% d. Th.). Schmp. 292—293°.

b) 1,5 g Malonsäure-bis-diphenylamid[11] werden für sich 2½ Stdn. auf 250° erhitzt. Aus Eisessig, Dioxan oder Chlorbenzol Nadeln vom Schmp. 292—293°. Sie geben in Dioxan-Alkohol rote $FeCl_3$-Reaktion.

$C_{18}H_{11}NO_4$. Ber. C 70,81, H 3,63. Gef. C 71,10, H 3,57.

9. *Malonsäure-bis-diphenylamid*[11]*:* a) Ein Gemisch von 3,4 g Diphenylamin und 3,2 g Malonsäurediäthylester wird 45 Min. auf 250° erhitzt und nach dem Erkalten die anfallenden Kristalle abgetrennt und mit Alkohol gewaschen.

b) 3,4 g Diphenylamin, 1 g Malonsäure und 1,75 ml $POCl_3$ geben nach 10 Min. bei 90° dasselbe Produkt. Ausb.: 2 g (50% d. Th.). Aus Eisessig oder Nitrobenzol Platten vom Schmp. 218°.

$C_{27}H_{22}N_2O_2$. Ber. N 6,89. Gef. N 6,61.

10. *1-Methyl-3-benzyl-4-hydroxy-carbostyril (III):* 1 g Methylanilin und 2,4 g Bzm.-Ester werden 1 Stde. auf 250° erhitzt und dann mit Benzol angerieben. Aus Eisessig, Dioxan, Chlorbenzol oder Tetrachloräthan Plättchen vom Schmp. 219—220°. Ausb.: 1,9 g (91% d. Th.).

$C_{17}H_{15}NO_2$. Ber. C 76,95, H 5,70. Gef. C 76,78, H 5,77.

11. *1-Methyl-4-hydroxy-carbostyril*[7, 9] *(VII):* Ein Gemisch von 1,3 g 1-Methyl-3-benzyl-4-hydroxy-carbostyril, 2 g Phenol und 1,6 g $AlCl_3$ wird 5 Min. auf 250° erhitzt und das Rohprodukt mit Alkohol gewaschen. Aus Eisessig oder Nitrobenzol Platten vom Schmp. 264—265°. Ausb.: 0,55 g (60% d. Th.).

$C_{10}H_9NO_2$. Ber. C 68,55, H 5,17. Gef. C 68,44, H 5,16.

12. *Butylmalonsäure-bis-(2,4-dichlorphenol)-ester:* 16 g Butylmalonsäure, 29,2 g Dichlorphenol und 20,4 g $POCl_3$ werden 45 Min. auf 140° erhitzt. Nach Behandeln mit verd. NaOH und viel H_2O wird ausgeäthert, der Äther verdampft und der Rückstand aus Alkohol kristallisiert. Balken vom Schmp. 48°. Ausb.: 50% d. Th.

$C_{19}H_{16}Cl_4O_4$. Ber. C 50,69, H 3,58, Cl 31,51.
Gef. C 50,87, H 3,73, Cl 31,67.

13. *1-Methyl-3-butyl-4-hydroxy-carbostyril*[7]*:* 1 g N-Methylanilin wird mit 4,48 g Butylmalonsäure-bis-(2,4-dichlorphenol)-ester 1 Stde. auf 250° erhitzt. Nach Anreiben des Rohproduktes mit Alkohol kristallisiert das gewünschte Carbostyril. Aus Cyclohexan-Benzol bzw. Tetrachloräthan Prismen vom Schmp. 144°. Ausb.: 0,8 g (35% d. Th.).

$C_{14}H_{17}NO_2$. Ber. C 72,69, H 7,40, N 6,06.
Gef. C 72,43, H 7,26, N 6,02.

14. *1,3-Dibenzyl-4-hydroxy-carbostyril (IV):* Ein Gemisch von 1,8 g Benzylanilin und 2,4 g Bzm.-Ester wird 1 Stde. lang auf 250° erhitzt, das Rohprodukt mit Alkohol versetzt und anschließend mit Benzol angerieben. Aus Chlorbenzol oder Amylacetat Plättchen, aus Dioxan Nadeln vom Schmp. 208—209°. Ausb.: 1,2 g (70% d. Th.).

$C_{23}H_{19}NO_2$. Ber. C 80,91, H 5,60. Gef. C 80,73, H 5,72.

---

[11] *Beilstein*, Handb. Org. Chemie, IV. Aufl. **12**, 295.

15. *1-Benzyl-4-hydroxy-carbostyril (VIII):* 0,7 g der Verbindung IV, 2 g Phenol und 1,35 g $AlCl_3$ werden 5 Min. auf 250° erhitzt und das Rohprodukt, wie üblich, behandelt. Aus Eisessig oder Nitrobenzol Plättchen vom Schmp. 283—284°. Ausb.: 0,25 g (50% d. Th.).

$C_{16}H_{13}NO_2$. Ber. C 76,47, H 5,21. Gef. C 76,38, H 5,28.

16. *Benzylmalonsäure-bis-(p-acetamino)-anilid:* 1,5 g Monoacetyl-p-phenylendiamin werden mit 2,42 g Bzm.-Ester 3 Min. auf 200° erhitzt, wobei das Reaktionsprodukt sofort kristallin erstarrt. Nach Behandeln mit Aceton verbleiben 2 g (87% d. Th.). Aus Nitrobenzol Sternchen vom Schmp. 290°.

$C_{26}H_{26}N_4O_4$. Ber. C 68,11, H 5,72, N 12,22.
Gef. C 68,01, H 5,68, N 12,24.

17. *4-Hydroxy-7,8-benzocarbostyril*[10]*:* Das aus 1,4 g α-Naphthylamin und 5,6 g Malonsäure-bis-(2,4-dichlorphenol)-ester erhältliche Produkt (5 Min. auf 250°) ist unlöslich in organischen Mitteln. Ausb.: quantitativ.

Sein auf die übliche Art dargestelltes *Acetat* kristallisiert aus Chlorbenzol in Nadeln vom Schmp. 255° u. Zers.

$C_{15}H_{11}NO_3$. Ber. C 71,13, H 4,37. Gef. C 71,35, H 4,25.

Der Einbau von D-Glucose-1-^{14}C in das Phenylpropangerüst des Fichtenlignins

(Kurze Mitteilung)

Von

K. Kratzl und **H. Faigle**

Aus dem I. Chemischen Institut der Universität Wien

(Eingegangen am 15. September 1959)

D-Glucose-1-^{14}C wurde durch Infusion[1] zweijährigen Fichtenästchen zugeführt. Nach einer Versuchsdauer von 48 Stunden war in allen Pflanzenteilen Radioaktivität nachzuweisen; zur weiteren Verarbeitung wurden jedoch nur die von Rinde, Nadeln und Seitentrieben befreiten zweijährigen Astteile herangezogen. Nach Entfernung der löslichen Pflanzeninhaltsstoffe wurde die Radioaktivität des Holzes bestimmt. Es zeigte sich, daß nur 2% der eingesetzten Aktivitätsmenge fest in die zweijährigen Astteile eingebaut worden waren.

Um Aufschluß über den Einbau der Glucose in das Phenylpropanskelett des Lignins zu erhalten, wurde das Holz einem oxydativen Abbau nach *Freudenberg*, *Lautsch* und *Engler*[2] unterworfen; das dabei anfallende Vanillin war radioaktiv. Die Verteilung der Aktivität über das Vanillinmolekül konnte mit Hilfe spezifischer Abbaureaktionen ermittelt werden: Das Carbonyl-C-Atom wurde mittels eines modifizierten *Dakin*schen[3] Abbaus isoliert, das Methoxyl-C war nach einer Ätherspaltung zugänglich. Die Ring-C-Atome in den Positionen 2, 5 und 6 wurden durch Hypobromit-Abbau von 2- bzw. 5-Nitrovanillin und 6-Nitroveratrumaldehyd in Form von Tribromnitromethan erhalten[4].

---

[1] *K. Kratzl* und *H. Faigle*, Mh. Chem., **89**, 708 (1958).

[2] *K. Freudenberg, W. Lautsch,* und *K. Engler,* Ber. dtsch. chem. Ges. **73**, 167 (1940).

[3] *H. D. Dakin,* Amer. Chem. J. **42**, 477 (1909); *S. A. Brown,* und *A. C. Neish,* Canad. J. Biochem. Physiol. **33**, 948 (1955).

[4] *G. Eberhardt* und *W. J. Schubert,* J. Amer. Chem. Soc. **78**, 2835 (1956).

Die Tabelle umfaßt die Aktivitätswerte für Vanillin und für die einzelnen C-Atome von Vanillin. Die Summe der Werte für die Ring-C-Atome in den Positionen 1, 3 und 4 ist indirekt bestimmt und ist daher mit den Fehlern der übrigen Werte behaftet; der Meßfehler wurde jedoch durch Mehrfachbestimmungen und Auszählen jeder Meßprobe auf 10000 Impulse möglichst herabgedrückt.

	Molare Aktivität dpm/mMol
Vanillin	$52{,}9 \cdot 10^3$
Carbonyl-C	$17{,}3 \cdot 10^3$
Methoxyl-C	$11{,}4 \cdot 10^3$
C 2 des Ringes	$9{,}7 \cdot 10^3$
C 5 des Ringes	$2{,}1 \cdot 10^3$
C 6 des Ringes	$8{,}0 \cdot 10^3$
	Summe: $48{,}5 \cdot 10^3$
C 1 + C 2 + C 3	$4{,}4 \cdot 10^3$

Es ergibt sich eine typische Aktivitätsverteilung: Das Carbonyl-C, welches das kernnahe C der Propanseitenkette repräsentiert, weist den größten Aktivitätsanteil auf, die Ring-C-Atome 2 und 6 zeigen je ungefähr die Hälfte dieses Aktivitätsbetrages bzw. in Summe den gleichen Betrag, während die restlichen Ring-C-Atome wesentlich schwächer aktiv sind. Dies steht in auffallender Übereinstimmung mit den Ergebnissen, die *Gilvarg* und *Bloch*[5] für die aus D-Glucose-1-^{14}C in Hefekulturen gebildeten Aminosäuren Tyrosin und Phenylalanin gefunden haben. Das Phenylpropanskelett dieser Verbindungen hat ungefähr 40% seiner Aktivität im kernnahen C der Seitenkette und ungefähr je 20% in den Positionen 2 und 6 des Rings, der Rest verteilt sich auf die übrigen C-Atome. Das Methoxyl-C des Vanillins läßt sich in diese vergleichende Betrachtung nicht einbeziehen.

Obwohl über die zwei endständigen C-Atome der Phenylpropaneinheit im Lignin noch nichts ausgesagt werden kann, ist die gefundene Aktivitätsverteilung im Vanillin eine neue Bestätigung dafür, daß die Biogenese des Phenylpropangerüsts der Ligninbausteine nach demselben Schema verläuft, das *Davis*[6] für die Bildung der aromatischen Aminosäuren in Mikroorganismen formuliert hat. Die Tatsache der Überführung von Glucose in Lignin schließt jedoch andere Zucker als mögliche Ligninprogenitoren nicht aus, und es bleibt daher zunächst ungeklärt, ob

[5] *C. Gilvarg* und *K. Bloch*, J. Biol. Chem. **199**, 689 (1952).

[6] *B. D. Davis*, in *McElroy* and *Glass* „Amino Acid Metabolism", J. Hopkins Press, Baltimore, p. 799, (1955).

Glucose wirklich, wie *Nord*[7] es annimmt, eine obligate Zwischenstufe in der Reaktionsfolge von den Assimilationsprodukten zum Lignin darstellt.*

Eine genaue Beschreibung der Versuche wird nächstens veröffentlicht.

Wir danken der Österreichischen Gesellschaft für Holzforschung für die Unterstützung, die sie dieser Arbeit angedeihen ließ.

[7] *F. F. Nord* und *W. J. Schubert,* Exper. [Basel] **15,** 245 (1959).

* Anmerkung bei der Korrektur (29. September 1959): Eine inzwischen erschienene Arbeit von *Weygand*[8] über die Biosynthese von Cumarin zeigt, daß Glucose-1-^{14}C in völlig analoger Weise in das Phenylpropanskelett des Cumarins eingebaut wird. Die dort zitierten Schlußfolgerungen über die Aromatisierung in höheren Pflanzen konnten somit voll bestätigt werden.

[8] *F. Weygand* und *H. Wendt,* Z. Naturf. **14** b, 421 (1959).

Erratum

In der Arbeit von *A. Musil* (Mh. Chem. **90**, 488 [1959] sind zwei Druckfehler im Abschnitt V stehen geblieben. Die beiden letzten Gleichungen der S. 492 sollen lauten:

$$\Delta S_i^E \equiv S_i - S_i^E = -R \ln f_i$$

$$\text{bzw. } \Delta H_i = -\frac{T^2 \partial (\Delta \mu_i^E/T)}{\partial T} = -RT^2 \frac{\partial \ln f_i}{\partial T}$$

Herausgeber: Akademie der Wissenschaften, Wien 1, Dr.-Ignaz-Seipel-Platz 2, und Verein Österr. Chemiker, Wien I, Eschenbachgasse 9. — Verlag: Springer-Verlag, Wien I, Mölkerbastei 5. — Für den Inhalt verantwortlich: Prof. Dr. F. Kuffner, Wien IX, Währinger Straße 38. Druck: Adolf Holzhausens Nachfolger, Wien VII, Kandlgasse 19-21

Fortsetzung von der II. Umschlagseite

Seite

Gutmann, V. und **M. Baaz.** Leitfähigkeitsmessungen in Phosphoroxychlorid, 5. Mitt. (zgl. 16. Mitt. der Reihe: Das Solvosystem Phosphoroxychlorid): Eisen(III)-chlorid und Aluminiumchlorid 729

Gutmann, V. und **K. Utvary.** Über eine Verbindung des Silizium(IV)-fluorids mit Dimethylsulfoxyd 706

Gutmann, V. und **K. Utvary.** Umsetzungen in wasserfreiem Benzoylbromid 751

Hayek, E. und **K. Kleboth.** Zur Kenntnis der Fluoro- und Fluorohydroxoborate 600

Nowotny, H. und **Elisabeth Dimakopoulou.** Die Phase Ti_2O 620

Nowotny, H., R. Kieffer, F. Benesovsky, C. Brukl und **E. Rudy.** Die Teilsysteme von HfC mit TiC, ZrC, VC, NbC, TaC, Cr_3C_2, Mo_2C (MoC), WC und UC 669

Utvary, K. und **V. Gutmann.** Über den Lösungszustand von Tetraalkylammonium-bromiden in Benzoylbromid 710

Wittmann, A., H. Nowotny und **N. Münster.** Ein Beitrag zum System: SiO_2—GeO_2 700

Erratum 770

Organische Chemie und Biochemie

Bretschneider, H., W. Klötzer, W. Sachsenmaier und **M. Sander.** 3,3-Diphenyl-3-cyan-1-methylpropyl-isocyanat und seine Umwandlungsprodukte, 4. Mitt.: Zur Konstitution der Base $C_{19}H_{21}N$ 688

Budzikiewicz, H., G. Schmidt, P. Stockhammer und **F. Wessely.** Umlagerungsreaktionen an Chinolen, 4. Mitt.: Umlagerungen von freien o-Chinolen 609

Kratzl, K. und **H. Faigle.** Der Einbau der D-Glucose-1-^{14}C in das Phenylpropanskelett des Fichtenlignins (Kurze Mitteilung) 768

Langer, F., E. Zbiral und **F. Wessely.** Über die Umsetzung von o-Benzochinol-acetaten mit Aminen 623

Lock, Gunther. Über 2,4-Difluorzimtsäure 680

Lock, Gunther. Zur Kenntnis der *Cannizzaro*schen Reaktion, 8. Mitt. ... 683

Michl, H. und **Gertrude Kiss.** Vergleichende Untersuchungen von Schlangengiften 604

Riemschneider, R. Acylderivate cyclischer Verbindungen, 10. Mitt.: Acylierung des Bis-cyclopentadienyl-osmiums. Gleichzeitig 3. Mitt. der Reihe „Ferrocen und verwandte Verbindungen" 658

Specht, W. und **F. Wessely.** Über die Michael-Reaktion mit Chinolacetaten, 3. Mitt. 713

Spiteller, G. Reduktionsprodukte des 8-Nitronaphthaldehydes-(1). (Eine neue Synthese des Benz[cd]indolins) 721

Spiteller, G. und **J. Derkosch.** Über 1,8- bzw. 1,5-Nitronapht-aldehyde bzw. -ketone 634

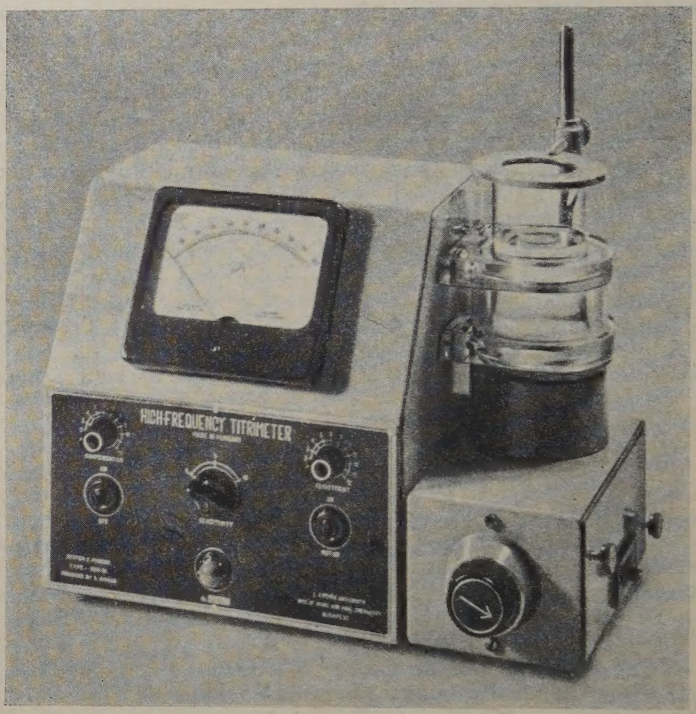
Spiteller, G. und **F. Wessely.** Reaktionen von o-Chinolacetaten mit Diazoalkanen, 2. Mitt.: Synthese von substiuierten 5-Hydroxyindazolen 660

Ziegler, E. und **H. Junek.** Synthesen von Heterocyclen, 22. Mitt.: Eine Synthese des 4-Hydroxy-carbostyrils und seiner Derivate 762

Ziegler, E., H. Junek und **E. Nölken.** Synthesen von Heterocyclen, 21. Mitt.: Reaktionen mit cyclischen Ketonen 594

Ziegler, E., H. Junek und **J. Schaar.** Über die Reaktion zwischen Benzylmalonsäure-bis-(2,4-dichlorphenol)-ester und organischen Säuren 591

21 Dec 1955 R FILED IN STACKS



Das Hochfrequenz-Titrimeter nach PUNGOR arbeitet mit einer Frequenz von ungefähr 150 MHz. Es eignet sich zur Bestimmung von Säuren und Basen in wässerigen und nicht wässerigen Lösungsmitteln. Man kann es auch für Niederschlagstitrationen verwenden z. B. bei argentometrischen Messungen, bei der Sulphat- und Alkaloid-Bestimmung usw. Auch ist es möglich, die zeitliche Änderung einer Flüssigkeit z. B. Verderben geschlossener Ampullen durch die Veränderung der Leitfähigkeit der Lösung mit ihm zu verfolgen. Schließlich wird es als Anzeigegerät für den Austauschprozeß in Ionensäulen gebraucht.

Ausfuhr: METRIMPEX Ungarisches Außenhandelsunternehmen
für Erzeugnisse der Instrumentenindustrie
Briefanschrift: Budapest 62, Postfach 202
Drahtanschrift: INSTRUMENT BUDAPEST

Printed in Austria